

Application # 10/736,334
Docket # FS-F03219-01

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 1 8 日
Date of Application:

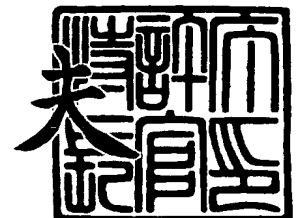
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 2 5 9 8 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 2 5 9 8 5]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 4 7 7 5

【書類名】 特許願
【整理番号】 FSP-05604
【提出日】 平成15年 9月18日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03C 1/498
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
 【氏名】 渡辺 克之
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
 【氏名】 御船 博幸
【特許出願人】
 【識別番号】 000005201
 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100079049
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中島 淳
 【電話番号】 03-3357-5171
【選任した代理人】
 【識別番号】 100084995
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 加藤 和詳
 【電話番号】 03-3357-5171
【選任した代理人】
 【識別番号】 100085279
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西元 勝一
 【電話番号】 03-3357-5171
【選任した代理人】
 【識別番号】 100099025
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 福田 浩志
 【電話番号】 03-3357-5171
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-370299
 【出願日】 平成14年12月20日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 006839
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9800120

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

支持体上に少なくとも非感光性有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤およびバインダーを含む画像形成層を有する熱現像感光材料であって、下記一般式 (I) で表される化合物を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

式 (I) $A-(W)_n-P$

式 (I) 中、A は少なくとも 2 つ以上のメルカプト基を置換基として有する原子団を表し、W は 2 価の連結基を表し、n は 0 または 1 を表し、P はピラゾリドン基を表す。

【請求項 2】

前記原子団がアルキル基、アリール基、およびヘテロ環基より選ばれる基であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 3】

前記原子団がヘテロ環基であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 4】

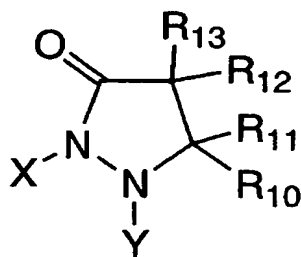
前記原子団が芳香族含窒素ヘテロ環基であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 5】

前記ピラゾリドン基が下記一般式 (P-2) の化合物から水素原子を一つ除去した基であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

一般式 (P-2)

【化 1】



式中、Y は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表し、X は水素原子、アルキル基、アシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基もしくはアリールスルホニル基を表し、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃ は水素原子または置換基を表す。Y、X、R₁₀、R₁₁、R₁₂、もしくは R₁₃ の少なくとも 1 つは水素原子である。

【請求項 6】

前記ピラゾリドン基が 1-フェニル-3-ピラゾリドン基であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 7】

前記感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が 40 モル% 以上 100 モル% 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 8】

前記一般式 (I) の化合物の添加量が前記感光性ハロゲン化銀 1 モル当たり、 1×10^{-6} 以上 1 モル以下であることを特徴とする請求項 7 に記載の熱現像感光材料。

【書類名】明細書

【発明の名称】熱現像感光材料

【技術分野】

【0001】

本発明は熱現像感光材料に関するものである。本発明は、特に、新規な化学増感剤を含む熱現像感光材料に関するものである。さらには、ヨウ化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤を用いた熱現像感光材料にあって、感度が大幅に改善され、かつ低いDmin、高いDmaxをもち、現像処理前の保存安定性に優れ、かつ、現像処理後の画像保存性が優れた熱現像感光材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、医療分野や印刷製版分野において環境保全、省スペースの観点から写真現像処理のドライ化が強く望まれている。これらの分野では、デジタル化が進展し、画像情報をコンピューターに取り込み、保存、そして必要な場合には加工し、通信によって必要な場所で、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより感光材料に出力し、現像して画像をその場で作成するシステムが急速に広がってきている。感光材料としては、高い照度のレーザー露光で記録することができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することが必要とされている。このようなデジタル・イメージング記録材料としては、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像のように診断能力を決定する画質（鮮鋭度、粒状性、階調、色調）の点、記録スピード（感度）の点で、不満足であり、従来の湿式現像の医療用銀塩フィルムを代替できるレベルに到達していない。

【0003】

一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが知られている（例えば、特許文献1，2、非特許文献1参照。）。特に、熱現像感光材料は、一般に、感光性ハロゲン化銀、還元剤、還元可能な銀塩（例、有機銀塩）、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。

【0004】

熱現像感光材料は、画像様に露光後、高温（例えば80℃以上）に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。その結果、露光領域に黒色の銀画像が形成される。熱現像感光材料は、米国特許2910377号、特公昭43-4924号をはじめとする多くの文献に開示され、また、実用的には医療用画像形成システムとして富士メディカルドライイメージャーFM-DP Lが発売された。

【0005】

このような有機銀塩を利用した画像形成システムは、定着工程がないため現像処理後の画像保存性、特に光が当たったときのプリントアウトの悪化が大きな問題であった。このプリントアウトを改良する手段として有機銀塩をコンバージョンすることによって形成したヨウ化銀を利用する方法が開示されている（例えば、特許文献3，4参照。）。しかしながらここで開示されたような有機銀塩をヨードでコンバージョンする方法では十分な感度を得ることが出来ず現実のシステムを組むことは困難であった。その他ヨウ化銀を利用した感材としてはいくつかの特許文献に記載があるが（例えば、特許文献5～9参照。）、いずれも十分な感度・かぶりレベルを達成できておらず、レーザー露光感材としての実用に耐えるものではなかった。

【0006】

ヨウ化銀写真乳剤の感度を増加させる手段としては、技術文献上、亜硝酸ナトリウム、ピロガロール、ハイドロキノンなどのハロゲン受容体や硝酸銀水溶液への浸漬や、pAg 7.5で硫黄増感することなどにより、増感することが知られていた（例えば、非特許文

献 2～4 参照。) 。しかし、これらのハロゲン受容体の増感効果は、本発明が対象とする熱現像感光材料においてはその効果は非常に小さく極めて不十分であった。そのために、高ヨウ化銀を用いた熱現像感光材料において大幅に感度が增加できる技術の開発が熱望されてきた。

【0007】

一方、ハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物またはその前駆体を用いることにより、液体現像処理を行うカラーネガ乳剤や X-レイ乳剤に用いられるヨウ化銀含量の低いヨウ臭化銀乳剤を高感度にする技術が開示されていた(例えば、特許文献 10 参照)。

【0008】

しかしながら、液体現像処理のハロゲン化銀感光材料は、ハロゲン化銀を一般には液体処理液中に含まれている現像薬(還元剤)で還元して銀像を形成するか、あるいは副生する現像薬の酸化体を利用してカラー画像を形成するものであり、基本反応はハロゲン化銀の現像薬による還元である。一方、熱現像感光材料においては、ハロゲン化銀は露光によって潜像を形成するだけであって、ハロゲン化銀自体は還元剤によっては還元されず、還元されるのは非感光性有機銀塩より供給される銀イオンである。還元剤も液体現像処理の場合は、ヒドロキノン類、3-ピラゾリドン類、あるいは p-フェニレンジアミン類などのイオン性還元剤であるのに対して、熱現像感光材料の場合は、一般にはラジカル反応剤として知られているヒンダードフェノール誘導体である。

【0009】

このように、液体現像処理感光材料と熱現像感光材料では、現像反応(還元反応)の機構は全く異なり、用いられる化合物も全く系統を異にする。従って、液体現像処理で有効であった化合物が、そのまま熱現像感光材料に有効であるとはとても言えない。先の特許文献 10 に記載の化合物についても、熱現像感光材料に適用することなど全く想起されていないし、ましてや高ヨウ化銀乳剤を用いた熱現像感光材料に適用することも全く知られていなく、その効果を推測することも不可能であった。

【特許文献 1】 米国特許第 3 1 5 2 9 0 4 号公報

【特許文献 2】 米国特許第 3 4 5 7 0 7 5 号公報

【特許文献 3】 米国特許第 6 1 4 3 4 8 8 号公報

【特許文献 4】 欧州特許第 EP0922995 号公報

【特許文献 5】 W097-48014 号公報

【特許文献 6】 W097-48015 号公報

【特許文献 7】 米国特許第 6165705 号公報

【特許文献 8】 特開平 8-297345 号公報

【特許文献 9】 特許第 2785129 号公報

【特許文献 10】 特開平 8-2 7 2 0 2 4 号公報

【非特許文献 1】 D. クロスターベール 著、「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials)Neblette 第 8 版、スタージ(Sturge)、V. ウォールワース(Walworth)、A. シェップ(Shepp)編集、第 9 章、第 2 7 9 頁、1 9 8 9 年

【非特許文献 2】 P.B. ギルマン、フォトグラフィックサイエンス アンド エンジニアリング、1 8 巻(5)、4 7 5 頁(1 9 7 4 年発行)

【非特許文献 3】 W.L. ガードナー、フォトグラフィックサイエンス アンド エンジニアリング、1 8 巻(5)、4 7 5 頁(1 9 7 4 年発行)

【非特許文献 4】 T.H. ジェームス、フォトグラフィックサイエンス アンド エンジニアリング、5 巻、2 1 6 頁(1 9 6 1 年発行)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、改良された熱現像感光材料を提供するものであり、特に高ヨウ化銀を用いた高感度で低いDminと高いDmaxを持つ熱現像感光材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の上記課題は、下記的手段によって達成された。

<1> 支持体上に少なくとも非感光性有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤およびバインダーを含む画像形成層を有する熱現像感光材料であって、下記一般式 (I) で表される化合物を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

式 (I) $A-(W)_n-P$

式 (I) 中、Aは少なくとも2つ以上のメルカプト基を置換基として有する原子団を表し、Wは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Pはピラゾリドン基を表す。

<2> 前記原子団がアルキル基、アリール基、およびヘテロ環基より選ばれる基であることを特徴とする<1>に記載の熱現像感光材料。

<3> 前記原子団がヘテロ環基であることを特徴とする<1>または<2>のいずれかに記載の熱現像感光材料。

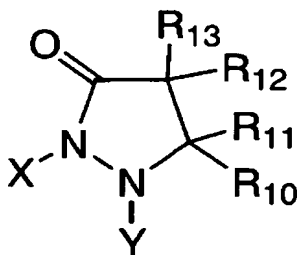
<4> 前記原子団が芳香族含窒素ヘテロ環基であることを特徴とする<1>~<3>のいずれかに記載の熱現像感光材料。

<5> 前記ピラゾリドン基が下記一般式 (P-2) の化合物から水素原子を一つ除去した基であることを特徴とする<1>~<4>のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【0012】

一般式 (P-2)

【化1】



【0013】

式中、Yは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表し、Xは水素原子、アルキル基、アシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基もしくはアリールスルホニル基を表し、R10、R11、R12、R13は水素原子または置換基を表す。Y、X、R10、R11、R12、もしくはR13の少なくとも1つは水素原子である。

<6> 前記ピラゾリドン基が1-フェニル-3-ピラゾリドン基であることを特徴とする<1>~<5>のいずれかに記載の熱現像感光材料。

<7> 前記感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が40モル%以上100モル%以下であることを特徴とする<6>に記載の熱現像感光材料。

<8> 前記一般式 (I) の化合物の添加量が前記感光性ハロゲン化銀1モル当たり、 1×10^{-6} 以上1モル以下であることを特徴とする<7>に記載の熱現像感光材料。

【発明の効果】

【0014】

本発明により、高い光堅牢性を保ち、かつ高感度で低いDmin、高いDmaxを持つ熱現像感光材料を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下に本発明を詳細に説明する。

1. 熱現像感光材料

本発明の熱現像感光材料は、支持体の少なくとも一方面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、式 (I) で表される化合物、及びバインダーを含有する画像形成層を有している。また、好ましくは画像形成層の上に表面保護層、あるいはその反対面にバック層やバック保護層などを有してもよい。

これらの各層の構成、およびその好ましい成分について詳しく説明する。

【0016】

1-1. 画像形成層

1-1-1. 本発明の式 (I) で表される化合物

まず、本発明の下記式 (I) で表される化合物について詳しく説明する。

式 (I) $A-(W)_n-P$

【0017】

式 (I) 中、A は少なくとも 2 つ以上のメルカプト基を置換基として有する原子団を表し、W は 2 価の連結基を表し、n は 0 または 1 を表し、P はピラゾリドン基を表す。

好ましくは、前記原子団はアルキル基、アリール基、およびヘテロ環基より選ばれる基である。

【0018】

前記アルキル基は、好ましくは総炭素数 1~30、さらに好ましくは総炭素数 2~20 の直鎖、分岐、環状のアルキル基であり、例えばブチル基、ヘキシル基、ベンジル基等が挙げられる。

前記アリール基は、好ましくは総炭素数 6~30、さらに好ましくは総炭素数 6~20 のアリール基であり、例えば、フェニル基またはナフチル基が挙げられる。

前記ヘテロ環基は、5 員~7 員の、単環もしくは縮合環の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、例えばピリミジン環基、トリアジン環基、イミダゾール環基、トリアゾール環基、プリン環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基等が挙げられる。また 4 級化された窒素原子を含むヘテロ環基でもよく、この場合、置換したメルカプト基が解離してメソイオンとなってもよい。

【0019】

A は少なくとも 2 個以上のメルカプト基を有する。好ましくは 2 つまたは 3 個である。最も好ましいメルカプト基の数は 2 個である。

前記メルカプト基は、塩であってもよい。前記メルカプト基が塩を形成するとき、対イオンとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などのカチオン (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 等)、アンモニウムイオン、4 級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

【0020】

前記メルカプト基は、互変異性化が可能な場合 (例えば芳香族ヘテロ環基に置換している場合) にはチオン基となっても良く、例えばチオアミド、チオウレイド、チオウレタン等が挙げられる。

【0021】

A で表される基は、メルカプト基の他にさらに置換基を有していても良い。置換基としては、例えばハロゲン原子 (フッ素原子、クロル原子、臭素原子、または沃素原子)、アルキル基 (直鎖、分岐、環状のアルキル基で、ビシクロアルキル基や活性メチン基を含む)、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基 (置換する位置は問わない)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、N-ヒドロキシカルバモイル基、N-アシルカルバモイル基、N-スルホニルカルバモイル基、N-カルバモイルカルバモイル基、チオカルバモイル基、N-スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、カルボキシ基またはその塩、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基 (Carbonimidoyl 基)、ホルミル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基 (エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリールオキシ) カルボニルオキシ基、カルバモイルオキ

シ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、(アルキル, アリール, またはヘテロ環) アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、N-ヒドロキシウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ) カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、N-(アルキルもしくはアリール) スルホニルウレイド基、N-アシルウレイド基、N-アシルスルファモイルアミノ基、ヒドロキシアミノ基、ニトロ基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基(例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基)、イソシアノ基、イミノ基、(アルキル, アリール, またはヘテロ環) チオ基、(アルキル, アリール, またはヘテロ環) ジチオ基、(アルキルまたはアリール) スルホニル基、(アルキルまたはアリール) スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、N-アシルスルファモイル基、N-スルホニルスルファモイル基またはその塩、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基等が挙げられる。ここで塩とは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などの陽イオンや、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどの有機の陽イオンを意味する。

【0022】

Aで表される基は、好ましくはヘテロ環基であり、さらに好ましくは芳香族含窒素ヘテロ環基である。

Aで表される基の具体例として、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基が好ましく挙げられる。

【0023】

Wは2価の連結基を表す。該連結基は写真性に悪影響を与えないものであればどのようなものでも構わない。例えば炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子から構成される2価の連結基が利用できる。

具体的には炭素数1~20のアルキレン基(例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等)、炭素数6~20のアリーレン基(例えばフェニレン基、ナフチレン基等)、-CO-, -SO₂-, -O-, -S-, -NR₁-, これらの連結基の組み合わせ等があげられる。

ここでR₁は水素原子、脂肪族基、アリール基を表わす。

【0024】

R₁で表される脂肪族基は好ましくは、炭素数1~30のものであって特に炭素数1~20の直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基、プロパルギル基、3-ペンチニル基、ベンジル基等)が挙げられる。

R₁で表されるアリール基は好ましくは、炭素数6~30、さらに好ましくは炭素数6~20の単環または縮環のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

R₁で表される上記の置換基はさらに他の任意の置換基を有していてもよい。

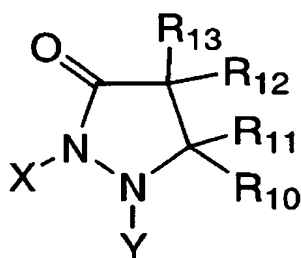
【0025】

Pはピラゾリドン基を表す。ピラゾリドン基とは、下記一般式(P-2)の化合物から水素原子を一つ除去した基を表す。

【0026】

一般式(P-2)

【化 2】



【0027】

式中、Yは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表し、Xは水素原子、アシル基、アルキルスルホニル基もしくはアリールスルホニル基を表し、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃は水素原子または置換基を表す。Y、X、R₁₀、R₁₁、R₁₂、もしくはR₁₃の少なくとも1つは水素原子である。

【0028】

Yで表されるアルキル基は、好ましくは総炭素数1~30、さらに好ましくは総炭素数2~20の直鎖、分岐、環状のアルキル基であり、例えばブチル、ヘキシル、ベンジル等が挙げられる。

Yで表されるアリール基は、好ましくは総炭素数6~30、さらに好ましくは総炭素数6~20のアリール基であり、例えば、フェニル基またはナフチル基が挙げられる。

Yで表されるヘテロ環基は、5員~7員の、単環もしくは縮合環の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基を表し、例えばピリジン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基、チアゾール環基、ベンゾチアゾール環基、オキサゾール環基、ベンゾオキサゾール環基、イミダゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ピラゾール環基、インダゾール環基、インドール環基、プリン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、キナゾリン環基等が挙げられる。

Yで表される基はさらに別の置換基で置換されていても良い。

Yは好ましくはアルキル基またはアリール基であり、より好ましくはアリール基である。

【0029】

Xは水素原子、アシル基（例えばアセチル基、クロロアセチル基、トリフルオロアセチル基等）、アルキルスルホニル基（例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基等）、アリールスルホニル基（例えばベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、p-クロロフェニルスルホニル基等）、カルバモイル基（例えばN-フェニルカルバモイル基、N-メチルカルバモイル基等）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等）、アルキル基（2-シアノエチル基、2-フェニルエチル基等）を表し、好ましくは水素原子またはアシル基であり、アシル基がより好ましい。

【0030】

R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、この置換基は前述の式（I）中のAの置換基として説明したものと同義である。

R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基である。

アルキル基としては、炭素数1~8の低級アルキル基が好ましく、ヒドロキシ基などで置換されても良い。特に好ましいのは、メチル基またはヒドロキシメチル基である。

アリール基としては、フェニル基が好ましく、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素、沃素）、アルコキシ基、シアノ基などの置換基を有してもよい。特に好ましいのは無置換のフェニル基である。

【0031】

一般式（P-2）の化合物として、好ましくは、1-フェニル-3-ピラゾリドン、4-ジメチル-1-フェニル-3-ピラゾリドン、4-ヒドロキシメチル-4-メチル

ー 1 - フェニル - 3 - ピラゾリドン、1, 5 - ジフェニル - 3 - ピラゾジドンなどが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

本発明の一般式 (I) の化合物は、その中にカプラー等の不動態写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマー鎖が組み込まれているものでもよい。またポリマーとしては、例えば特開平 1 - 1 0 0 5 3 0 号に記載のものが挙げられる。

【 0 0 3 3 】

本発明の一般式 (I) の化合物は、ビス体またはトリス体であっても良い。

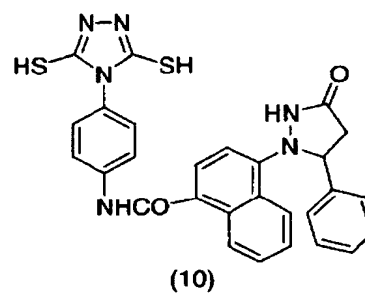
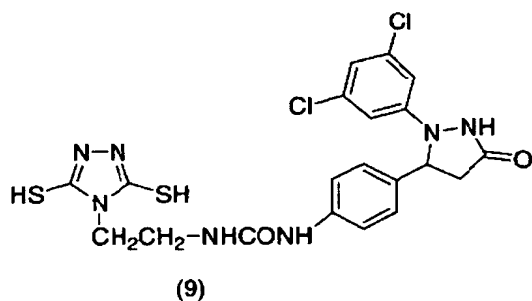
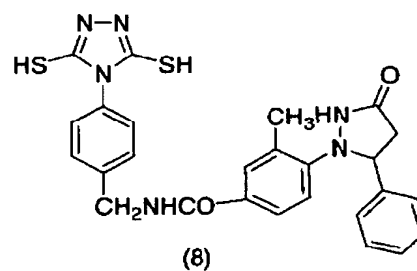
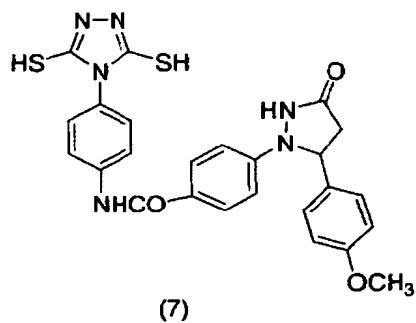
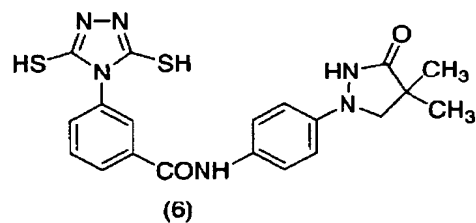
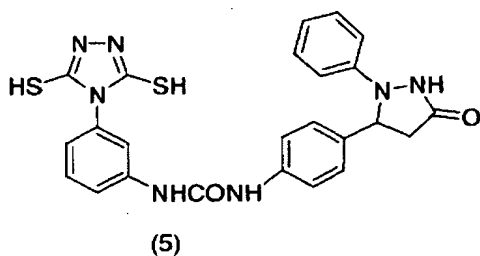
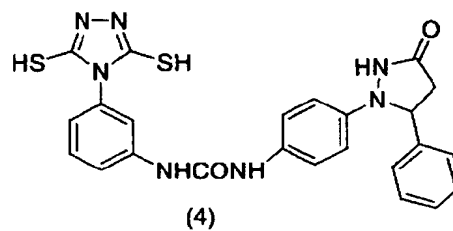
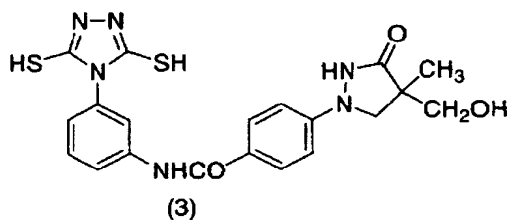
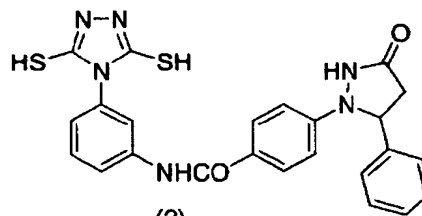
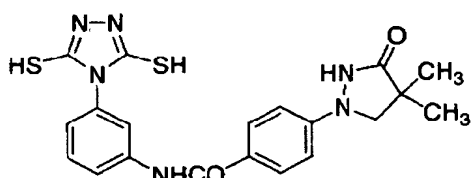
本発明の一般式 (I) の化合物の分子量は、好ましくは 1 0 0 ~ 1 0 0 0 0 の間であり、より好ましくは 1 2 0 ~ 1 0 0 0 の間であり、特に好ましくは 1 5 0 ~ 5 0 0 の間である。

【 0 0 3 4 】

以下に本発明の一般式 (I) の化合物の具体例を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

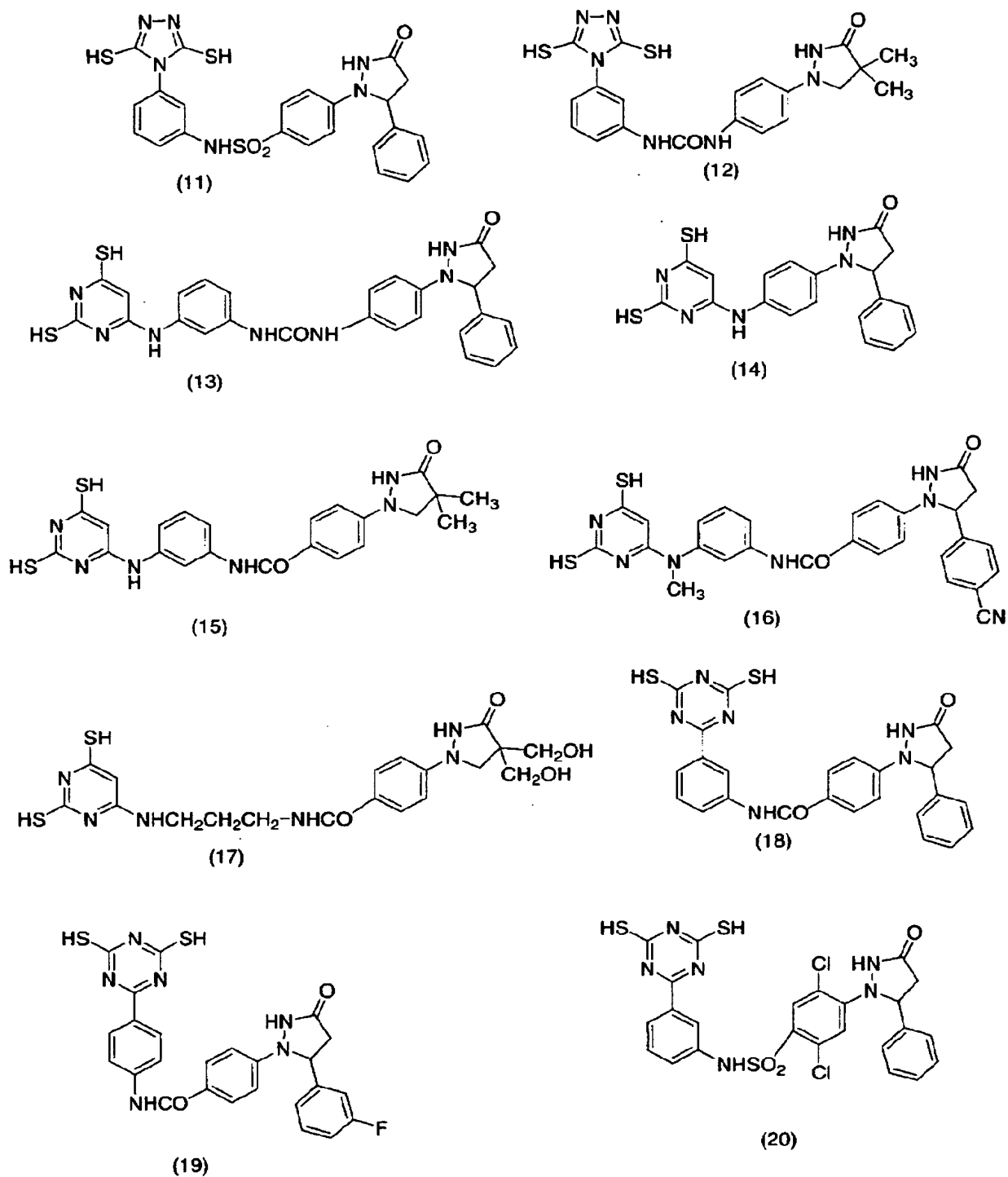
【 0 0 3 5 】

【化 3】



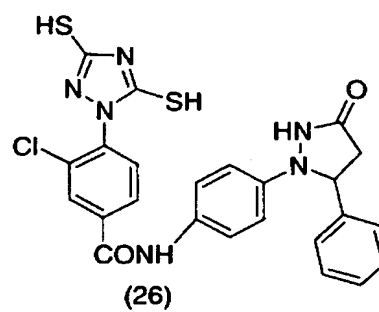
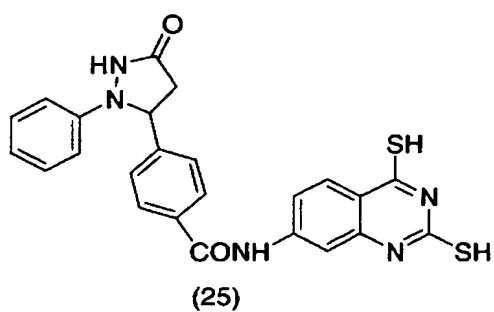
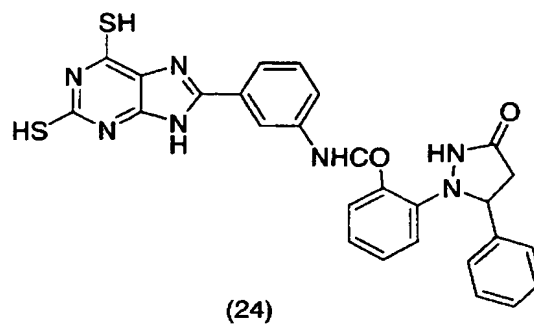
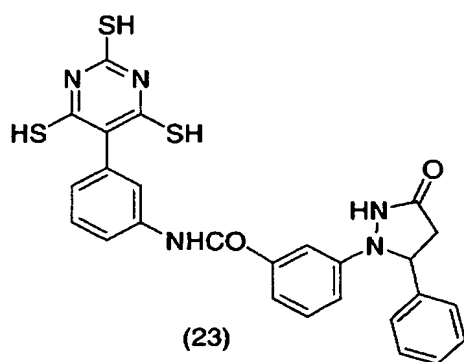
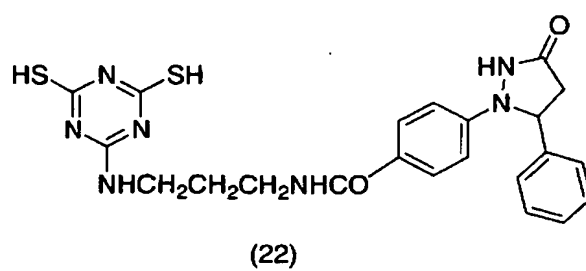
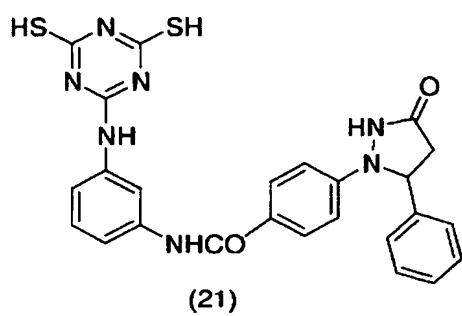
【 0 0 3 6 】

【化 4】



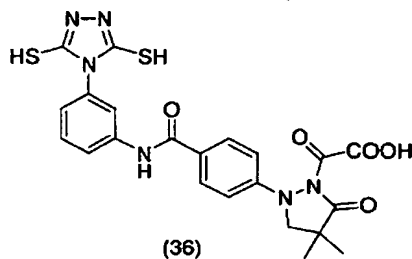
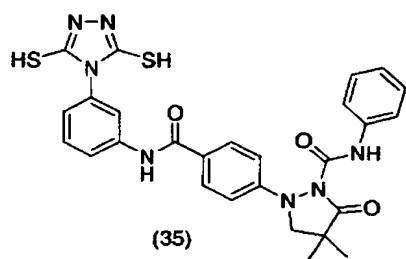
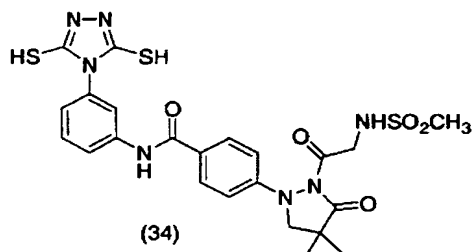
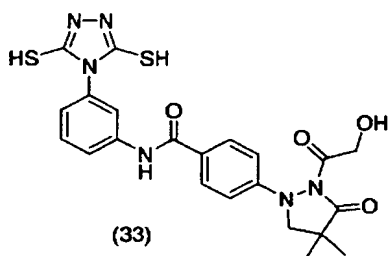
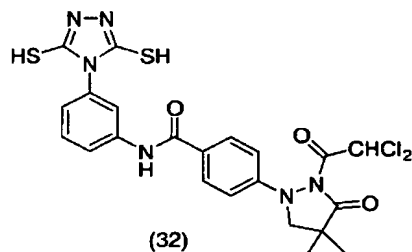
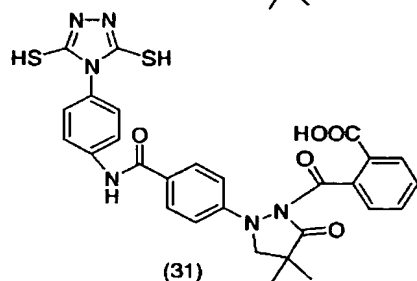
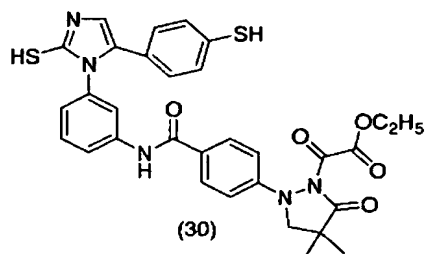
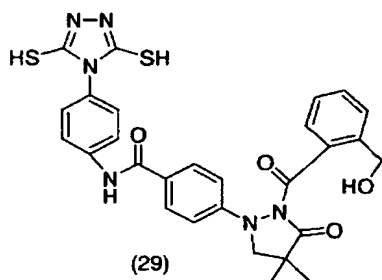
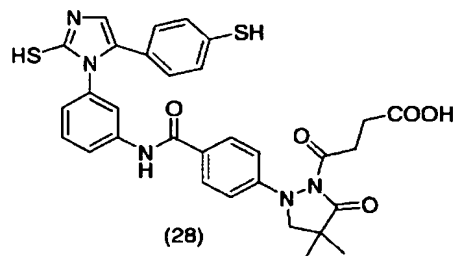
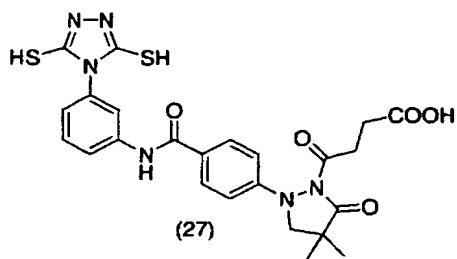
【 0 0 3 7 】

【化 5】



【 0 0 3 8 】

【化 6】



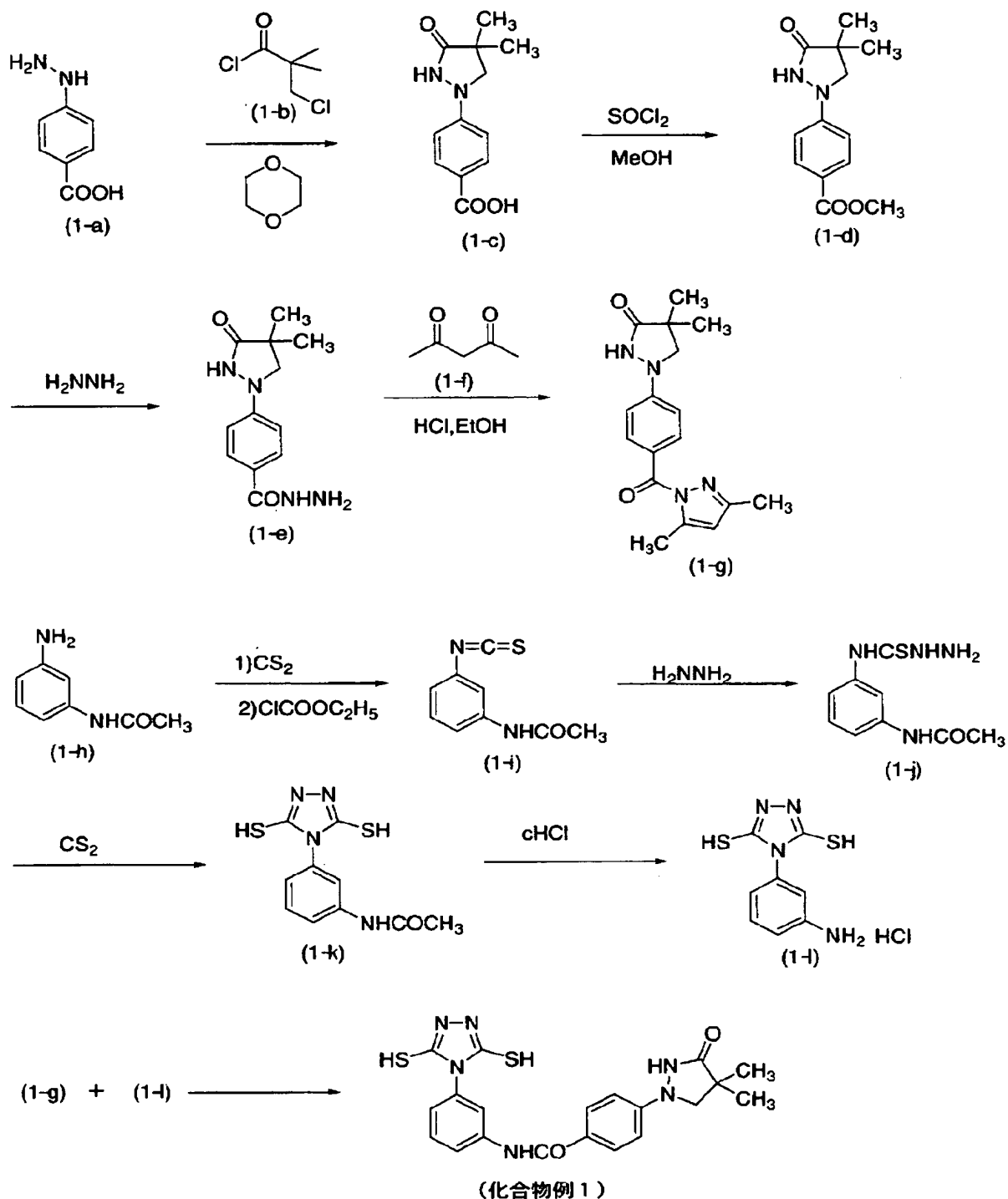
【0039】

本発明の化合物は公知の方法によって容易に合成することが出来る。以下に具体例として本発明の化合物例(1)の合成法を述べる。

合成スキームならびに合成処方方を以下に示す。

【0040】

【化 7】



【0041】

(中間体 1-c の合成)

ヒドラジン体 (1-a) 20.5 g、ピリジン 26 ml、ジオキサン 270 ml の混合液に室温で (1-b) を 20.7 ml 滴下し、その後、4 時間加熱還流させた。1 日室温で放置した後、水 130 ml を加え良く攪拌し、析出した結晶を濾過した。収量 2.2 g。

(中間体 1-d の合成)

(1-b) 18.7 g をメタノール 40 ml に懸濁させ、氷冷しながら塩化チオニル 14 ml を少しずつ滴下した。7 時間加熱還流した後に氷水に添加し晶析した。結晶を濾過

し、冷メタノールで洗浄した。収量 16.8 g。

(中間体 1-e の合成)

(1-d) 16.0 g とヒドラジン 1 水和物 25.8 g の混合液を 50℃ で 3 時間攪拌した。反応液を氷水 100 ml に添加し攪拌した。析出した結晶を濾過し、水と冷アセトニトリルで洗浄した。収量 9.9 g。

(中間体 1-g の合成)

(1-e) 9.0 g、5 N 塩酸 5.1 ml、エタノール 50 ml の溶液を氷冷しながら攪拌し、ここにアセチルアセトン (1-g) 4.5 g を少しずつ滴下した。このまま 1 時間攪拌した後、析出した結晶を濾過して水と冷エタノールで洗浄した。収量 9.6 g。

(中間体 1-i の合成)

容易に入手可能な (1-h) 120 g、アセトニトリル 320 ml、トリエチルアミン 134 ml の混合液に二硫化炭素 72 ml を加え、45℃ 以下で 3 時間攪拌した。この後氷冷し、クロロギ酸エチル 84 ml を滴下し、さらに 1 時間攪拌した。氷冷しながら水 320 ml を添加し、析出した結晶を濾過した。アセトニトリル/水の当量混合液で洗浄した。収量 144 g。

(中間体 1-j の合成)

ヒドラジンの 1 水和物 113 g、イソプロパノール 400 ml、THF 400 ml の混合液を 10℃ 以下に冷却し、ここに (1-i) 144 g の THF 溶液 (1900 ml) を少しずつ滴下した。滴下終了後、析出した結晶を濾過した。収量 137 g。

(中間体 1-k の合成)

水酸化カリウム 48.3 g、水 200 ml、エタノール 1000 ml の混合液に (1-j) 137 g を添加し、続けて二硫化炭素 74 ml を添加し 70℃ で 6 時間加熱攪拌した。この後、ヘキサン 500 ml、水 2500 ml、濃塩酸 75 ml を加え攪拌し、析出した結晶を濾過した。粗結晶をヘキサンので洗浄した。収量 104 g。

(中間体 1-l の合成)

(1-k) 104 g、水 700 ml、濃塩酸 1400 ml の混合液を 4 時間加熱還流した。この後室温に冷却し、アセトニトリルを 700 ml 添加、攪拌し、析出した結晶を濾過した。収量 99 g。

(化合物例 (1) の合成)

中間体 (1-l) 1.1 g、ジメチルアセトアミド 6 ml、ピリジン 0.36 ml の混合液を 60℃ で攪拌、溶解し、続けて中間体 (1-g) 1.4 g を添加、溶解させた。ここに酢酸 3 ml を添加し、70℃ ~ 90℃ で 2.5 時間攪拌すると徐々に結晶が析出した。この後アセトニトリル 25 ml 添加し、析出した結晶を濾過した。冷アセトニトリルで洗浄した。収量 1.5 g。

【0042】

本発明の式 (I) の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子などにより変わるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-6} ~ 1 モル、好ましくは 10^{-5} ~ 10^{-1} モル、より好ましくは 10^{-4} ~ 10^{-2} モル程度を用いることができる。

【0043】

本発明の化合物は、水または水と混和しうる適当な有機溶環、たとえばアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類などのうちで、写真特性に悪い影響を与えない溶媒に溶解し、溶液として、又は、固体分散物として添加することができる。

【0044】

本発明の一般式 (I) の化合物の添加時期は、高ヨウ化銀乳剤の粒子形成後から塗布直前までのいずれの時期でもよいが、好ましいのは化学増感開始前から塗布直前までの時期で、とくに塗布直前が好ましい。

【0045】

1-1-2. 感光性ハロゲン化銀

1) ハロゲン組成

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ヨウ化銀含有率が 40 モル% 以上、100

モル%以下と高い組成のものであることが重要である。残りは特に制限はなく、塩化銀、臭化銀またはチオシアン酸銀や燐酸銀などの有機銀塩から選ぶことができるが、特に臭化銀、塩化銀であることが好ましい。この様なヨウ化銀含有率が高い組成のハロゲン化銀を用いることによって、現像処理後の画像保存性、特に光照射によるカブリの増加が著しく小さい好ましい熱現像感光材料が設計できる。

【0046】

さらに、ヨウ化銀含有率が80モル%以上100モル%以下であると好ましく、特に85モル%以上100モル%以下、ないし90モル%以上100モル%以下であることが処理後の光照射に対する画像保存性の観点では極めて好ましい。

【0047】

粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子も好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2~5重構造であり、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。コア部のヨウ化銀含有率が高いコア高ヨウ化銀構造、またはシェル部のヨウ化銀含有率が高いシェル高ヨウ化銀構造も好ましく用いることができる。また、粒子の表面にエピタキシャル部分とした塩化銀や臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0048】

2) 粒子サイズ

本発明に用いる高ヨウ化銀のハロゲン化銀については、粒子サイズは特に重要である。ハロゲン化銀のサイズが大きいと、必要な最高濃度を達成するために必要なハロゲン化銀の塗布量が増加する。本発明者は、本発明で好ましく用いられるヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は、その塗布量が多いと現像が著しく抑制され低感化するとともに現像の時間に対する濃度安定性が悪化し好ましくなく、そのため一定以上の粒子サイズでは所定の現像時間で最高濃度が得られないことを見出した。一方、その添加量を制限すればヨウ化銀ながら十分な現像性を有することを発見した。

【0049】

この様に高ヨウ化銀を用いた場合、十分な最高光学濃度を達成するためには、ハロゲン化銀粒子のサイズは従来の臭化銀や低ヨウド含量のヨウ臭化銀に比べて十分に小さいことが必要である。好ましいハロゲン化銀の粒子サイズは5nm以上70nm以下であり、さらに5nm以上55nm以下であることが好ましい。特に好ましくは10nm以上45nm以下である。ここでいう粒子サイズとは、電子顕微鏡により観察した投影面積と同面積の円に換算したときの直径の平均をいう。

【0050】

3) 塗布量

この様なハロゲン化銀粒子の塗布量は、後述する非感光性有機銀塩の銀1モルに対して0.5モル%以上15モル%以下、好ましくは0.5モル%以上12モル%以下、10モル%以下であることがさらに好ましい。1モル%以上9モル%以下であることがより好ましく、特に好ましくは1モル%以上7モル%以下である。本発明者の見出したヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀による著しい現像抑制を押さえるためには、この添加量の選択は極めて重要である。

【0051】

4) 粒子形成方法

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217~0224に記載されている方法、特開平11-352627号、特願2000-42336号記載の方法も好ましい。

【0052】

5) 粒子形状

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体粒子、八面体粒子、14面体粒子、12面体粒子、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができる。とくに、12面体粒子、14面体粒子、と平板状粒子が好ましい。本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は複雑な形態を取り得るが、好ましい形態は例えば、R.L. JENKIN S et al. J of Phot. Sci. Vol.28 (1980)のp164-Fig1に示されているような接合粒子が挙げられる。同Fig.1に示されているような平板上粒子も好ましく用いられる。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い[100]面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0053】

6) 重金属

本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においては六シアノFe錯体が好ましい。

【0054】

六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ（n-ブチル）アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

【0055】

六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

【0056】

六シアノ金属錯体の添加量は、銀1モル当たり 1×10^{-5} モル以上 1×10^{-2} モル以下が好ましく、より好ましくは 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-3} モル以下である。

【0057】

六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

【0058】

尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の96質量%を添加した後から開始してもよく、98質量%添加した後から開始するのがより好ましく、99質量%添加した後が特に好ましい。

これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄(II)の銀塩は、AgIよりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

【0059】

本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第1～18族までを示す）の第8族～第10族の金属または金属錯体を含有することができる。周期律表の第8族～第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モルから 1×10^{-3} モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号、特開平11-65021号段落番号0018～0024、特開平11-119374号段落番号0227～0240に記載されている。

【0060】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子（例えば $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ）、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平11-84574号段落番号0046～0050、特開平11-65021号段落番号0025～0031、特開平11-119374号段落番号0242～0250に記載されている。

【0061】

7) ゼラチン

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量は、500～60,000の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

【0062】

8) 化学増感

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、未化学増感でもよいが、カルコゲン増感法、金増感法、還元増感法の少なくとも1つの方法で化学増感されるのが好ましい。カルコゲン増感法としては、硫黄増感法、セレン増感法およびテルル増感法が挙げられる。

【0063】

硫黄増感においては、不安定硫黄化合物を用い、P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号などに記載されている不安定硫黄化合物を用いる事が出来る。

具体的には、チオ硫酸塩（例えばハイポ）、チオ尿素類（例えば、ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、N-エチル-N'-(4-メチル-2-チアゾリル)チオ尿素、カルボキシメチルトリメチルチオ尿素）、チオアミド類（例えば、チオアセトアミド）、ローダニン類（例えば、ジエチルローダニン、5-ベンジリデン-N-エチルローダニン）、フォスフィンスルフィド類（例えば、トリメチルフォスフィンスルフィド）、チオヒダントイン類、4-オキソ-オキサゾリジン-2-チオン類、ジスルフィド類またはポリスルフィド類（例えば、ジモルフォリンジスルフィド、シスチン、レンチオニン(lenthionine)）、ポリチオン酸塩、元素状硫黄などの公知の硫黄化合物および活性ゼラチンなども用いることができる。特にチオ硫酸塩、チオ尿素類とローダニン類が好ましい。

【0064】

セレン増感においては、不安定セレン化合物を用い、特公昭43-13489号、同44-15748号、特開平4-25832号、同4-109340号、同4-271341号、同5-40324号、同5-11385号、特願平4-202415号、同4-330495号、同4-333030号、同5-4203号、同5-4204号、同5-106977号、同5-236538号、同5-241642号、同5-286916号などに記載されているセレン化合物を用いる事が出来る。

【0065】

具体的には、コロイド状金属セレン、セレノ尿素類（例えば、N, N-ジメチルセレノ尿素、トリフルオルメチルカルボニルトリメチルセレノ尿素、アセチルトリメチルセ

レノ尿素)、セレノアミド類(例えば、セレノアミド、N, N-ジエチルフェニルセレノアミド)、フォスフィンセレニド類(例えば、トリフェニルフォスフィンセレニド、ペンタフルオロフェニルトリフェニルフォスフィンセレニド)、セレノフォスフェート類(例えば、トリ-p-トリルセレノフォスフェート、トリ-n-ブチルセレノフォスフェート)、セレノケトン類(例えば、セレノベンゾフェノン)、イソセレノシアネート類、セレノカルボン酸類、セレノエステル類、ジアシルセレニド類などを用いればよい。またさらに、特公昭46-4553号、同52-34492号などに記載の非不安定セレン化合物、例えば亜セレン酸、セレノシアン酸塩、セレナゾール類、セレニド類なども用いる事が出来る。特に、フォスフィンセレニド類、セレノ尿素類とセレノシアン酸塩が好ましい。

【0066】

テルル増感においては、不安定テルル化合物を用い、特開平4-224595号、同4-271341号、同4-333043号、同5-303157号、同6-27573号、同6-175258号、同6-180478号、同6-208186号、同6-208184号、同6-317867号、同7-140579号、同7-301879号、同7-301880号などに記載されている不安定テルル化合物を用いる事が出来る。

【0067】

具体的には、フォスフィンテルリド類(例えば、ブチル-ジイソプロピルフォスフィンテルリド、トリブチルフォスフィンテルリド、トリブトキシフォスフィンテルリド、エトキシ-ジフェニルフォスフィンテルリド)、ジアシル(ジ)テルリド類(例えば、ビス(ジフェニルカルバモイル)ジテルリド、ビス(N-フェニル-N-メチルカルバモイル)ジテルリド、ビス(N-フェニル-N-メチルカルバモイル)テルリド、ビス(N-フェニル-N-ベンジルカルバモイル)テルリド、ビス(エトキシカルボニル)テルリド)、テルロ尿素類(例えば、N, N'-ジメチルエチレンテルロ尿素、N, N'-ジフェニルエチレンテルロ尿素)テルロアミド類、テルロエステル類などを用いれば良い。特に、ジアシル(ジ)テルリド類とフォスフィンテルリド類が好ましく、特に特開平11-65021号段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号中の一般式(II), (III), (IV)で示される化合物がより好ましい。

【0068】

特に本発明のカルコゲン増感においてはセレン増感とテルル増感が好ましく、特にテルル増感が好ましい。

【0069】

金増感においては、P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Momtel社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure誌307巻307105号に記載されている金増感剤を用いることができる。具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレニドなどでありこれらにくわえて、米国特許第2642361号、同5049484号、同5049485号、同5169751号、同5252455号、ベルギー特許第691857などに記載の金化合物も用いることが出来る。またP. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Momtel社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure誌307巻307105号に記載されている金以外の、白金、パラジウム、イリジウムなどの貴金属塩を用いる事も出来る。

【0070】

金増感は単独で用いることもできるが、前記のカルコゲン増感と組み合わせて用いることが好ましい。具体的には金硫黄増感、金セレン増感、金テルル増感、金硫黄セレン増感、金硫黄テルル増感、金セレントテルル増感、金硫黄セレントテルル増感である。

【0071】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等があり

得る。

【0072】

本発明で用いられるカルコゲン増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-8} ～ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-2} モル程度を用いる。

同様に、本発明で用いられる金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり 10^{-7} モル～ 10^{-2} モル、より好ましくは 10^{-6} モル～ 5×10^{-3} モルである。この乳剤を化学増感する環境条件としてはいかなる条件でも選択可能ではあるが、pAgとしては8以下、好ましくは7.0以下より6.5以下、とくに6.0以下、およびpAgが1.5以上、好ましくは2.0以上、特に好ましくは2.5以上の条件であり、pHとしては3～10、好ましくは4～9、温度としては20～95℃、好ましくは25～80℃程度である。

【0073】

本発明においてカルコゲン増感や金増感に加えて、さらに還元増感も併用することができる。とくにカルコゲン増感と併用するのが好ましい。

還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボランが好ましく、その他に塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることが好ましい。還元増感剤の添加は、結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でもよい。また、乳剤のpHを8以上またはpAgを4以下に保持して熟成することにより還元増感することも好ましく、粒子形成中に銀イオンのシングルアディション部分を導入することにより還元増感することも好ましい。

還元増感剤の添加量としては、同様に種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり 10^{-7} モル～ 10^{-1} モル、より好ましくは 10^{-6} モル～ 5×10^{-2} モルである。

【0074】

本発明における感光性ハロゲン化銀乳剤は、1光子で2電子を発生させる化合物としてFED増感剤(Fragmentable electron donating sensitizer)を含有することが好ましい。FED増感剤としては、米国特許第5413909号、同5482825号、同5747235号、同5747236、同6054260号、同5994051号、特願2001-86161号に記載の化合物が好ましい。FED増感剤の添加する工程としては結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でも好ましい。添加量としては、種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり 10^{-7} モルから 10^{-1} モル、より好ましくは 10^{-6} モル～ 5×10^{-2} モルである。

【0075】

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第293,917号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、金増感、カルコゲン増感、の少なくとも1つの方法で化学増感されていることが高感度の熱現像感光材料を設計する点から好ましい。

【0076】

9) 増感色素

本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。本発明の熱現像感光材料は特に600nm以上900nm以下、または300nm以上500nm以下に分光感度ピークを持つように分光増感されていることが好ましい。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103～0109、特開平10-186572号一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号、同第3,

871,887号実施例5に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号に開示されている色素、欧州特許公開第0803764A1号の第19ページ第38行～第20ページ第35行、特願2000-86865号、特願2000-102560号、特願2000-205399号等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。

【0077】

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} ～1モルが好ましく、さらに好ましくは 10^{-4} ～ 10^{-1} モルである。

【0078】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号、米国特許第3,877,943号、同第4,873,184号、特開平5-341432号、同11-109547号、同10-111543号等に記載の化合物が挙げられる。

【0079】

10) ハロゲン化銀の併用

本発明に用いられる熱現像感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号、同53-106125号、同47-3929号、同48-55730号、同46-5187号、同50-73627号、同57-150841号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.2logE以上の差を持たせることが好ましい。

【0080】

11) ハロゲン化銀と有機銀塩の混合

本発明の感光性ハロゲン化銀の粒子は、非感光性有機銀塩の存在しないところで形成され、化学増感されることが特に好ましい。有機銀塩に対してハロゲン化剤を添加することによってハロゲン化銀を形成する方法（一般にハライドーション法と呼ばれる）では十分な感度が達成できない場合があるからである。

ハロゲン化銀と有機銀塩を混合する方法としては、別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があげられる。いずれの方法でも本発明の効果を好ましく得ることができる。

【0081】

12) ハロゲン化銀の塗布液への混合

本発明のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F.Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0082】

1-1-3. 有機銀塩の説明

本発明に用いる非感光性有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された感光性ハロゲン化銀及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号の段落番号0048～0049、欧州特許公開第0803764A1号の第18ページ第24行～第19ページ第37行、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号等に記載され

ている。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10~30、好ましくは15~28)の長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。有機銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、およびこれらの混合物などを含む。本発明においては、これら有機銀塩の中でも、ベヘン酸銀含有率50モル%以上100モル%以下の有機酸銀を用いることが好ましい。特にベヘン酸銀含有率は75モル%以上98モル%以下であることが好ましい。

【0083】

本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状でもよい。

本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方からa、b、cとした(cはbと同じであってもよい。)とき、短い方の数値a、bで計算し、次のようにしてxを求める。

$$x = b / a$$

【0084】

このようにして200個程度の粒子についてxを求め、その平均値x(平均)としたとき、 $x(\text{平均}) \geq 1.5$ の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $30 \geq x(\text{平均}) \geq 1.5$ 、より好ましくは $15 \geq x(\text{平均}) \geq 1.5$ である。因みに針状とは $1 \leq x(\text{平均}) < 1.5$ である。

【0085】

りん片状粒子において、aはbとcを辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。aの平均は $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.3 \mu\text{m}$ 以下が好ましく $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.23 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。c/bの平均は好ましくは1以上6以下、より好ましくは1以上4以下、さらに好ましくは1以上3以下、特に好ましくは1以上2以下である。

【0086】

有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下であることを指す。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差から求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。粒子サイズ等は市販のレーザー光散乱型粒子サイズ測定装置によって測定することができる。

【0087】

本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法等を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号、欧州特許公開第0803763A1号、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号、特開2001-163827号、特開2001-163889~90号、同11-203413号、特願2000-90093号、同2000-195621号、同2000-191226号、同2000-213813号、同2000-214155号、同2000-191226号等を参考にすることができる。

【0088】

本発明において有機銀塩水分散液と感光性ハロゲン化銀水分散液を混合して感光材料を製造することが可能である。混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性ハロゲン化銀水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

【0089】

本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として $0.1 \sim 5 \text{g/m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $1 \sim 3 \text{g/m}^2$ である。特に好ましく $1.2 \sim 2.5 \text{g/m}^2$ である。

【0090】

1-1-4. 還元剤

本発明の熱現像感光材料は、有機銀塩のための還元剤を含む。該還元剤は、銀イオンを金属銀に還元できる任意の物質（好ましくは有機物）でよい。該還元剤の例は、特開平 11-65021号、段落番号 0043~0045や、欧州特許 0803764号、p. 7、34行~p. 18、12行に記載されている。

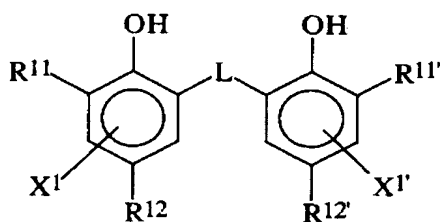
【0091】

本発明に用いられる好ましい還元剤は、フェノール性水酸基のオルト位に置換基を有するいわゆるヒンダードフェノール系還元剤、あるいはビスフェノール系還元剤である。特に次の一般式 (R) で表される化合物が好ましい。

【0092】

一般式 (R)

【化 8】



【0093】

一般式 (R) においては、 R^{11} および $R^{11'}$ は各々独立に炭素数 1~20 のアルキル基を表す。 R^{12} および $R^{12'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。L は -S- 基または -CH R^{13} - 基を表す。 R^{13} は水素原子または炭素数 1~20 のアルキル基を表す。 X^1 および $X^{1'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

【0094】

各置換基について詳細に説明する。

1) R^{11} および $R^{11'}$

R^{11} および $R^{11'}$ は各々独立に置換または無置換の炭素数 1~20 のアルキル基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等があげられる。

【0095】

2) R^{12} および $R^{12'}$ 、 X^1 および $X^{1'}$

R^{12} および $R^{12'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

X^1 および $X^{1'}$ は、各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基があげられる。

【0096】

3) L

L は -S- 基または -CH R^{13} - 基を表す。 R^{13} は水素原子または炭素数 1~20 のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。

R^{13} の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などがあげられる。

【0097】

アルキル基の置換基の例は R^{11} の置換基と同様で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、

スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などがあげられる。

【0098】

4) 好ましい置換基

R^{11} および $R^{11'}$ として好ましくは炭素数 3 ~ 15 の 2 級または 3 級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。 R^{11} および $R^{11'}$ としてより好ましくは炭素数 4 ~ 12 の 3 級アルキル基で、その中でも *t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、*t*-ブチル基が最も好ましい。

【0099】

R^{12} および $R^{12'}$ として好ましくは炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基である。

【0100】

X^1 および $X^{1'}$ は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。

【0101】

L は好ましくは $-CHR^{13}-$ 基である。

【0102】

R^{13} として好ましくは水素原子または炭素数 1 ~ 15 のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましい。 R^{13} として特に好ましいのは水素原子、メチル基、プロピル基またはイソプロピル基である。

【0103】

R^{13} が水素原子である場合、 R^{12} および $R^{12'}$ は好ましくは炭素数 2 ~ 5 のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

【0104】

R^{13} が炭素数 1 ~ 8 の 1 級または 2 級のアルキル基である場合、 R^{12} および $R^{12'}$ はメチル基が好ましい。 R^{13} の炭素数 1 ~ 8 の 1 級または 2 級のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。

【0105】

R^{11} 、 $R^{11'}$ および R^{12} 、 $R^{12'}$ とがいずれもメチル基である場合、 R^{13} は 2 級のアルキル基であることが好ましい。この場合、 R^{13} の 2 級アルキル基としてはイソプロピル基、イソブチル基、1-エチルペンチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

【0106】

上記還元剤は、 R^{11} 、 $R^{11'}$ および R^{12} および $R^{12'}$ 、および R^{13} の組合せにより、種々の熱現像性能が異なる。2 種以上の還元剤を種々の混合比率で併用することによってこれらの熱現像性能を調整することができるので、目的によっては還元剤を 2 種類以上組み合わせて使用することが好ましい。

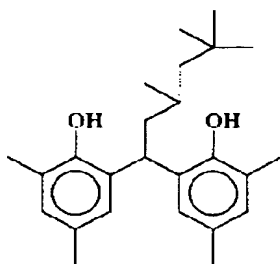
【0107】

以下に本発明の一般式 (R) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0108】

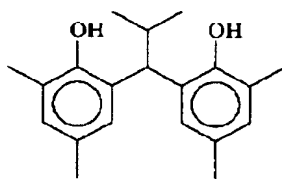
【化 9】

(R-1)



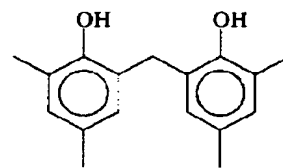
(R-4)

(R-2)

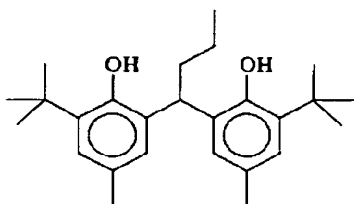


(R-5)

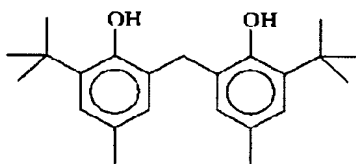
(R-3)



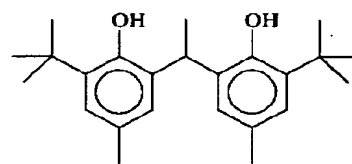
(R-6)



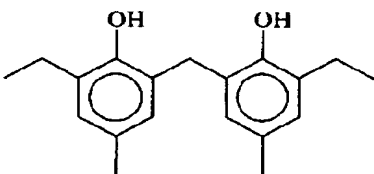
(R-7)



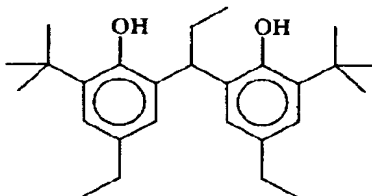
(R-8)



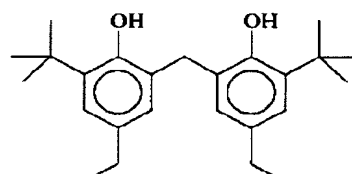
(R-9)



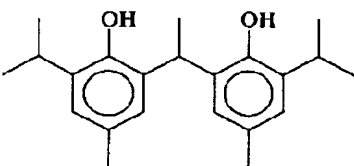
(R-10)



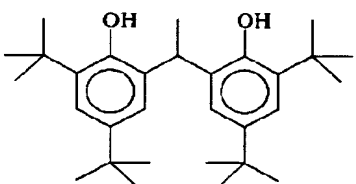
(R-11)



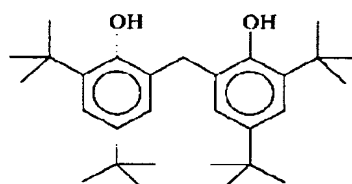
(R-12)



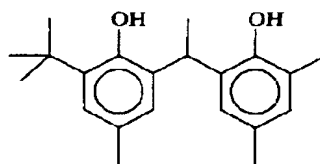
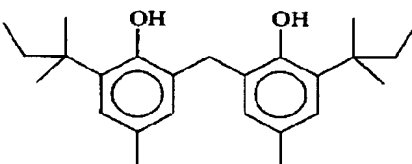
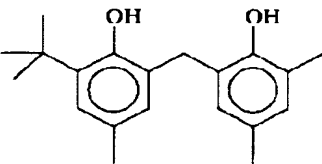
(R-13)



(R-14)



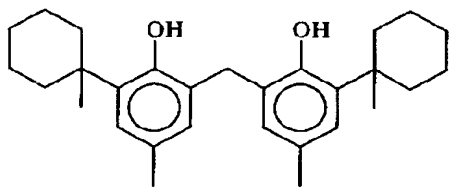
(R-15)



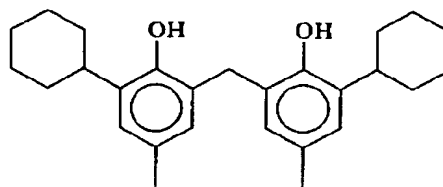
【0109】

【化 10】

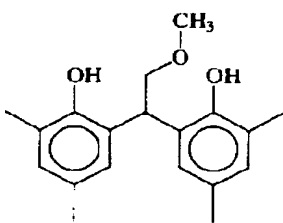
(R-16)



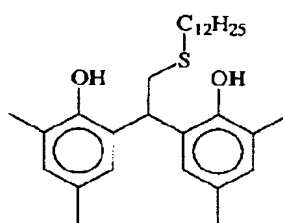
(R-17)



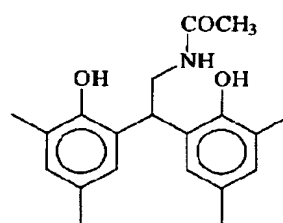
(R-18)



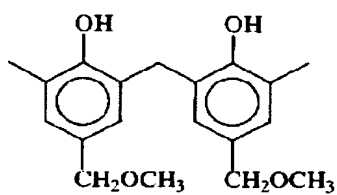
(R-19)



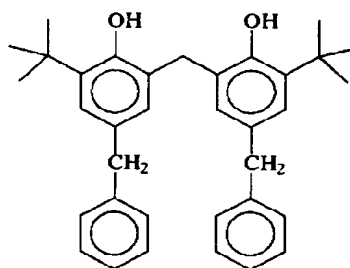
(R-20)



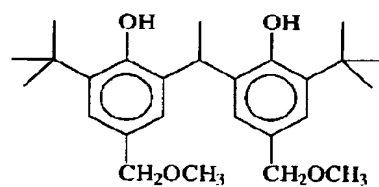
(R-21)



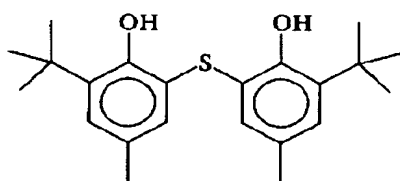
(R-22)



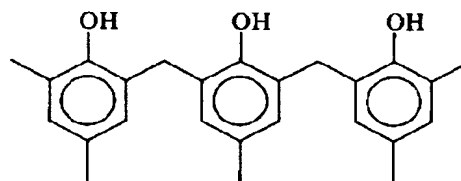
(R-23)



(R-24)



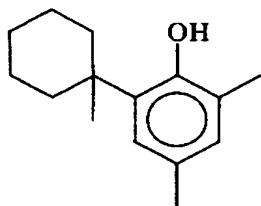
(R-25)



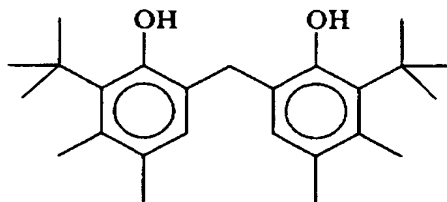
【0110】

【化 11】

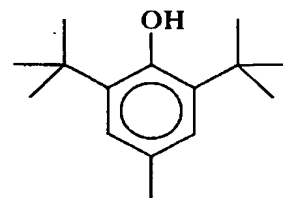
(R-26)



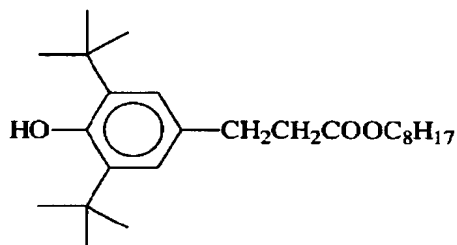
(R-27)



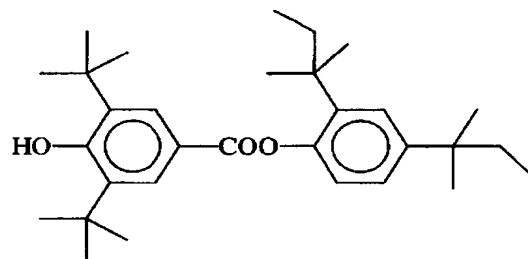
(R-28)



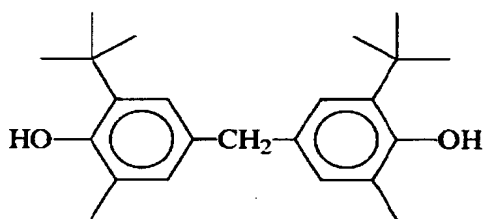
(R-29)



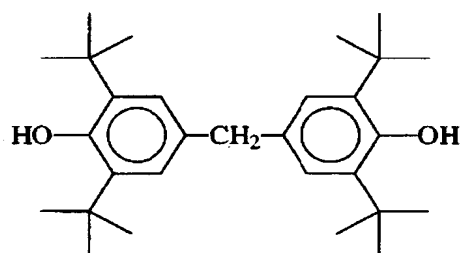
(R-30)



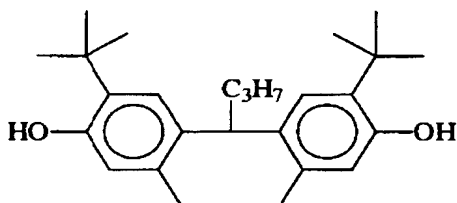
(R-31)



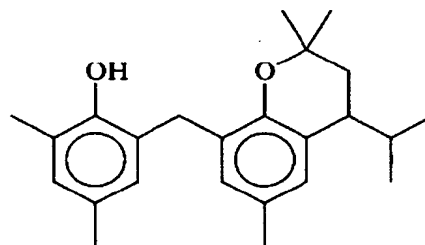
(R-32)



(R-33)



(R-34)



【0111】

特に (I-1) ~ (I-20) に示すような化合物であることが好ましい。

【0112】

本発明において還元剤の添加量は $0.01 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀 1 モルに対しては $5 \sim 50\%$ モル含まれることが好ましく、 $10 \sim 40\%$ で含まれることがさらに好ましい。

【0113】

本発明の還元剤は、有機銀塩、および感光性ハロゲン化銀を含む画像形成層、およびその隣接層に添加することができるが、画像形成層に含有させることがより好ましい。

【0114】

本発明の還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。

【0115】

よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

【0116】

また、固体微粒子分散法としては、還元剤を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。好ましくは、サンドミルを使った分散方法である。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

【0117】

特に好ましいのは、還元剤の固体粒子分散法であり、平均粒子サイズ $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ の微粒子として添加するのが好ましい。本願においては他の固体分散物もこの範囲の粒子サイズに分散して用いるのが好ましい。

【0118】

2-1-3. 現像促進剤

本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤として特開2000-267222号明細書や特開2000-330234号明細書等に記載の一般式（A）で表されるスルホンアミドフェノール系の化合物、特開平2001-92075記載の一般式（II）で表されるヒンダードフェノール系の化合物、特開平10-62895号明細書や特開平11-15116号明細書等に記載の一般式（I）、特開2002-156727号の一般式（D）や特願2001-074278号明細書に記載の一般式（1）で表されるヒドラジン系の化合物、特開2001-264929号明細書に記載されている一般式（2）で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が好ましく用いられる。これらの現像促進剤は還元剤に対して $0.1 \sim 20$ モル% の範囲で使用され、好ましくは $0.5 \sim 10$ モル% の範囲で、より好ましくは $1 \sim 5$ モル% の範囲である。感材への導入方法は還元剤同様の方法があげられるが、特に固体分散物または乳化分散物として添加することが好ましい。乳化分散物として添加する場合、常温で固体である高沸点溶剤と低沸点の補助溶剤を使用して分散した乳化分散物として添加するか、もしくは高沸点溶剤を使用しない所謂オイルレス乳化分散物として添加することが好ましい。

本発明においては上記現像促進剤の中でも、特開2002-156727号明細書に記載の一般式（D）で表されるヒドラジン系の化合物および特開2001-264929号明細書に記載されている一般式（2）で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物がより好ましい。

【0119】

本発明の特に好ましい現像促進剤は下記一般式（A-1）および（A-2）で表される化合物である。

一般式（A-1）



（式中、 Q_1 は炭素原子で $-NH-NH-Q_2$ と結合する芳香族基、またはヘテロ環基を表し、 Q_2 はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボ

ニル基、スルホニル基、またはスルファモイル基を表す。)

【0120】

一般式(A-1)において、Q₁で表される芳香族基またはヘテロ環基としては5~7員の不飽和環が好ましい。好ましい例としては、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、1, 2, 4-トリアジン環、1, 3, 5-トリアジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、テトラゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 2, 5-チアジアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 5-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、チオフエン環などが好ましく、さらにこれらの環が互いに縮合した縮合環も好ましい。

【0121】

これらの環は置換基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、およびアシル基を挙げることができる。これらの置換基が置換可能な基である場合、さらに置換基を有してもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、およびアシルオキシ基を挙げることができる。

【0122】

Q₂で表されるカルバモイル基は、好ましくは炭素数1~50、より好ましくは炭素数6~40のカルバモイル基であり、例えば、無置換カルバモイル、メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-プロピルカルバモイル、N-sec-ブチルカルバモイル、N-オクチルカルバモイル、N-シクロヘキシルカルバモイル、N-tert-ブチルカルバモイル、N-ドデシルカルバモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)カルバモイル、N-オクタデシルカルバモイル、N-{3-(2, 4-tert-ペンチルフェノキシ)プロピル}カルバモイル、N-(2-ヘキシルデシル)カルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N-(4-ドデシルオキシフェニル)カルバモイル、N-(2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル)カルバモイル、N-ナフチルカルバモイル、N-3-ピリジルカルバモイル、N-ベンジルカルバモイルが挙げられる。

【0123】

Q₂で表されるアシル基は、好ましくは炭素数1~50、より好ましくは炭素数6~40のアシル基であり、例えば、ホルミル、アセチル、2-メチルプロパノイル、シクロヘキシルカルボニル、オクタノイル、2-ヘキシルデカノイル、ドデカノイル、クロロアセチル、トリフルオロアセチル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル、2-ヒドロキシメチルベンゾイルが挙げられる。Q₂で表されるアルコキシカルボニル基は、好ましくは炭素数2~50、より好ましくは炭素数6~40のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソブチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニルが挙げられる。

【0124】

Q₂で表されるアリールオキシカルボニル基は、好ましくは炭素数7~50、より好ましくは炭素数7~40のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル、4-オクチルオキシフェノキシカルボニル、2-ヒドロキシメチルフェノキシカルボニル、4-ドデシルオキシフェノキシカルボニルが挙げられる。Q₂で表されるスルホニル

基は、好ましくは炭素数 1～50、より好ましくは炭素数 6～40 のスルホニル基で、例えば、メチルスルホニル、ブチルスルホニル、オクチルスルホニル、2-ヘキサデシルスルホニル、3-ドデシルオキシプロピルスルホニル、2-オクチルオキシ-5-tert-オクチルフェニルスルホニル、4-ドデシルオキシフェニルスルホニルが挙げられる。

【0125】

Q₂で表されるスルファモイル基は、好ましくは炭素数 0～50、より好ましくは炭素数 6～40 のスルファモイル基で、例えば、無置換スルファモイル、N-エチルスルファモイル基、N-(2-エチルヘキシル)スルファモイル、N-デシルスルファモイル、N-ヘキサデシルスルファモイル、N-{3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピル}スルファモイル、N-(2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル)スルファモイル、N-(2-テトラデシルオキシフェニル)スルファモイルが挙げられる。Q₂で表される基は、さらに、置換可能な位置に前記のQ₁で表される 5～7 員の不飽和環の置換基の例として挙げた基を有していてもよく、2 個以上の置換基を有する場合には、それ等の置換基は同一であっても異なってもよい。

【0126】

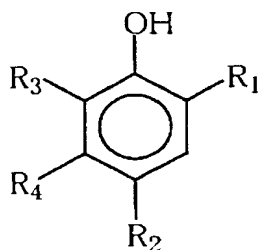
次に、式 (A-1) で表される化合物の好ましい範囲について述べる。Q₁としては 5～6 員の不飽和環が好ましく、ベンゼン環、ピリミジン環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、テトラゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、およびこれらの環がベンゼン環もしくは不飽和ヘテロ環と縮合した環が更に好ましい。また、Q₂はカルバモイル基が好ましく、特に窒素原子上に水素原子を有するカルバモイル基が好ましい。

【0127】

一般式 (A-2)

【0128】

【化12】



【0129】

一般式 (A-2) において R₁ はアルキル基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基を表す。R₂ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、炭酸エステル基を表す。R₃、R₄ はそれぞれ一般式 (A-1) の置換基例で挙げたベンゼン環に置換可能な基を表す。R₃ と R₄ は互いに連結して縮合環を形成してもよい。

R₁ は好ましくは炭素数 1～20 のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基など)、アシルアミノ基 (例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、メチルウレイド基、4-シアノフェニルウレイド基など)、カルバモイル基 (n-ブチルカルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、2-クロロフェニルカルバモイル基、2, 4-ジクロロフェニルカルバモイル基など) でアシルアミノ基 (ウレイド基、ウレタン基を含む) がより好ましい。R₂ は好ましくはハロゲン原子 (より好ましくは塩素原子、臭素原子)

、アルコキシ基（例えばメトキシ基、ブトキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基など）、アリールオキシ基（フェノキシ基、ナフトキシ基など）である。

R₃は好ましくは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基であり、ハロゲン原子がもっとも好ましい。R₄は水素原子、アルキル基、アシルアミノ基が好ましく、アルキル基またはアシルアミノ基がより好ましい。これらの好ましい置換基の例はR₁と同様である。R₄がアシルアミノ基である場合R₄はR₃と連結してカルボスチリル環を形成することも好ましい。

【0130】

一般式(A-2)においてR₃とR₄が互いに連結して縮合環を形成する場合、縮合環としてはナフタレン環が特に好ましい。ナフタレン環には一般式(A-1)で挙げた置換基例と同じ置換基が結合していてもよい。一般式(A-2)がナフトール系の化合物であるとき、R₁はカルバモイル基であることが好ましい。その中でもベンゾイル基であることが特に好ましい。R₂はアルコキシ基、アリールオキシ基であることが好ましく、アルコキシ基であることが特に好ましい。

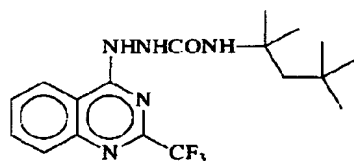
【0131】

以下、本発明の現像促進剤の好ましい具体例を挙げる。本発明はこれらに限定されるものではない。

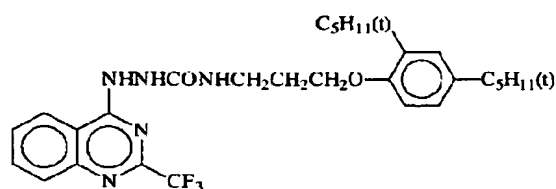
【0132】

【化 13】

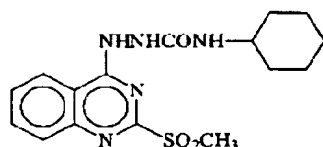
(A-1)



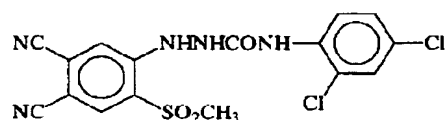
(A-2)



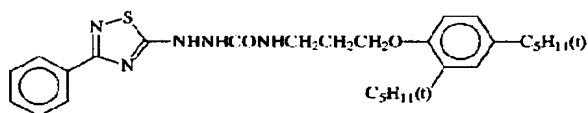
(A-3)



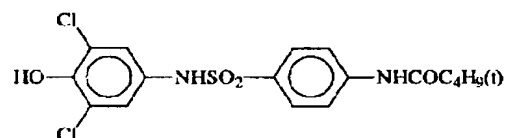
(A-4)



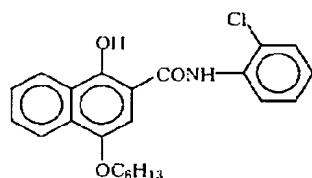
(A-5)



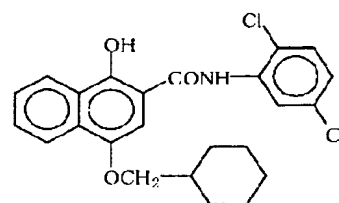
(A-6)



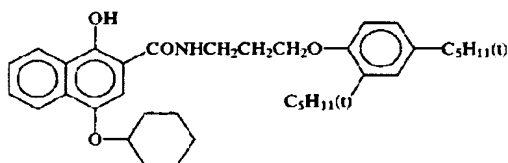
(A-7)



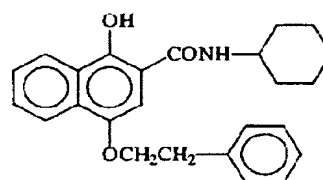
(A-8)



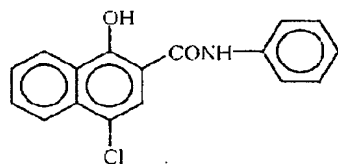
(A-9)



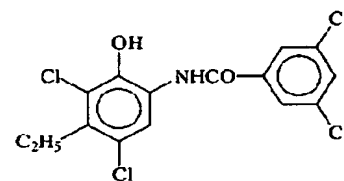
(A-10)



(A-11)



(A-12)



【0133】

2-1-4. 水素結合性化合物の説明

本発明における還元剤が芳香族性の水酸基(—OH)またはアミノ基(—NHR、Rは水素原子またはアルキル基)を有する場合、特に前述のビスフェノール類の場合には、これらの基と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。

水酸基またはアミノ基と水素結合を形成する基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、

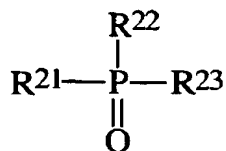
スルホキシド基、アミド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

本発明で、特に好ましい水素結合性の化合物は下記一般式（D）で表される化合物である。

一般式（D）

【0134】

【化14】



【0135】

一般式（D）において R^{21} ないし R^{23} は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。

R^{21} ないし R^{23} が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などがあげられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリール基でたとえばメチル基、エチル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、 t -オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などがあげられる。

R^{21} ないし R^{23} のアルキル基としては具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、 t -アミル基、 t -オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などがあげられる。

アリール基としてはフェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4- t -ブチルフェニル基、4- t -オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3, 5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。

アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

アリールオキシ基としてはフェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4- t -ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、 N -メチル- N -ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、 N -メチル- N -フェニルアミノ基等が挙げられる。

【0136】

R^{21} ないし R^{23} としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点では R^{21} ないし R^{23} のうち少なくとも一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点では R^{21} ないし R^{23} が同一の基である場合が好ましい。

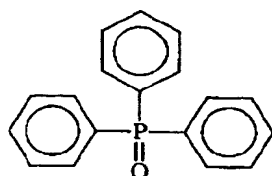
以下に本発明における一般式（D）の化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例

を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

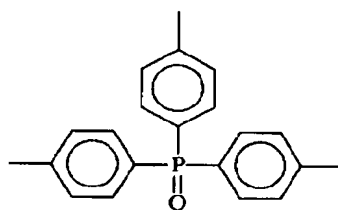
【0137】

【化15】

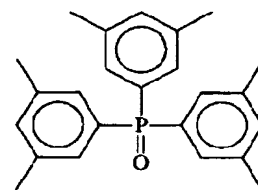
(D-1)



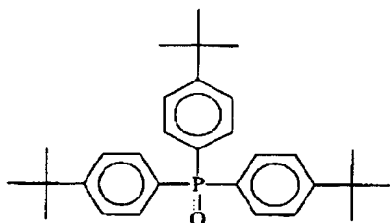
(D-2)



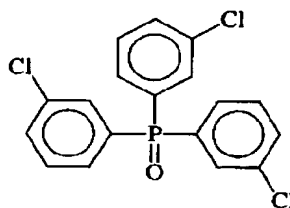
(D-3)



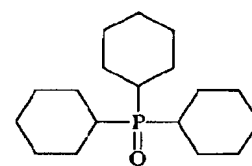
(D-4)



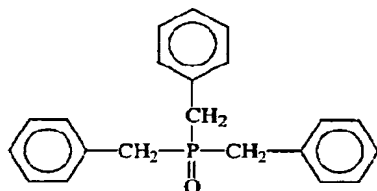
(D-5)



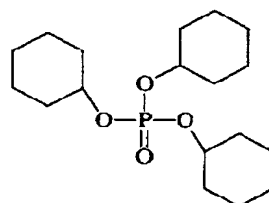
(D-6)



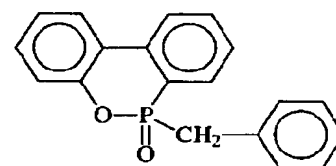
(D-7)



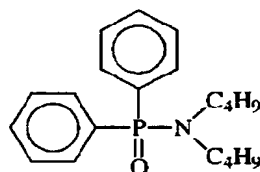
(D-8)



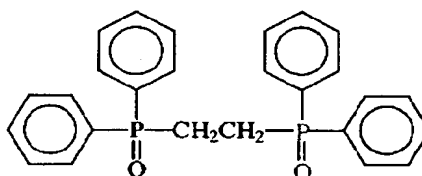
(D-9)



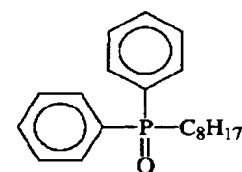
(D-10)



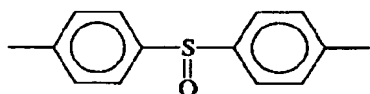
(D-11)



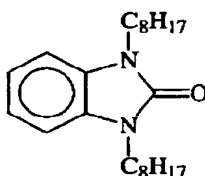
(D-12)



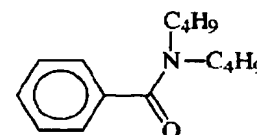
(D-13)



(D-14)



(D-15)



【0138】

水素結合性化合物の具体例は上述の他に欧州特許1096310号明細書、特開2002-156727号、特願2001-124796号に記載のものがあげられる。

本発明の一般式 (D) の化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することができるが、固体分

散物として使用することが好ましい。本発明の化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基、アミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成しており、還元剤と本発明の一般式(D)の化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。

このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と本発明の一般式(D)の化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグライNDERミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。

本発明の一般式(D)の化合物は還元剤に対して、1~200モル%の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは10~150モル%の範囲で、さらに好ましくは20~100モル%の範囲である。

【0139】

2-1-5. バインダー

本発明の有機銀塩含有層のバインダーはいかなるポリマーを使用してもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ(ビニルアルコール)類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ(ビニルピロリドン)類、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)類、ポリ(メチルメタクリル酸)類、ポリ(塩化ビニル)類、ポリ(メタクリル酸)類、スチレン-無水マレイン酸共重合体類、スチレン-アクリロニトリル共重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体類、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)類、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(酢酸ビニル)類、ポリ(オレフィン)類、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0140】

本発明では、有機銀塩を含有する層に併用できるバインダーのガラス転移温度は0℃以上80℃以下である(以下、高Tgバインダーということあり)ことが好ましく、10℃~70℃であることがより好ましく、15℃以上60℃以下であることが更に好ましい。

【0141】

なお、本明細書においてTgは下記の式で計算した。

$$1/T_g = \sum (X_i/T_{gi})$$

ここでは、ポリマーはi=1からnまでのn個のモノマー成分が共重合しているとする。X_iはi番目のモノマーの重量分率($\sum X_i=1$)、T_{gi}はi番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度(絶対温度)である。ただし \sum はi=1からnまでの和をとる。尚、各モノマーの単独重合体ガラス転移温度の値(T_{gi})はPolymer Handbook(3rd Edition)(J.Brandrup, E.H.Immergut著(Wiley-Interscience, 1989))の値を採用した。

【0142】

バインダーは必要に応じて2種以上を併用しても良い。また、ガラス転移温度が20℃以上のものとガラス転移温度が20℃未満のものを組み合わせて用いてもよい。Tgの異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用する場合には、その重量平均Tgが上記の範囲にはいることが好ましい。

【0143】

本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布、乾燥して被膜を形成させることが好ましい。

本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒(水溶媒)に可溶または分散可能である場合に、特に25℃60%RHでの平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に性能が向上する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー

合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【0144】

ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

【0145】

なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0146】

また「25℃60%RHにおける平衡含水率」とは、25℃60%RHの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量W1と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量W0を用いて以下のように表すことができる。

25℃60%RHにおける平衡含水率 $=[(W1-W0)/W0] \times 100$ (質量%)

【0147】

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)を参考にすることができる。

【0148】

本発明のバインダーポリマーの25℃60%RHにおける平衡含水率は2質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01質量%以上1.5質量%以下、さらに好ましくは0.02質量%以上1質量%以下が望ましい。

【0149】

本発明においては水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶性疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどいずれでもよいが、ラテックス分散した粒子がより好ましい。分散粒子の平均粒径は1~50000nm、好ましくは5~1000nmの範囲で、より好ましくは10~500nmの範囲、さらに好ましくは50~200nmの範囲である。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。単分散の粒径分布を持つものを2種以上混合して使用することも塗布液の物性を制御する上で好ましい使用法である。

【0150】

本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリ(エステル)類、ゴム類(例えばSBR樹脂)、ポリ(ウレタン)類、ポリ(塩化ビニル)類、ポリ(酢酸ビニル)類、ポリ(塩化ビニリデン)類、ポリ(オレフィン)類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000~1000000、好ましくは10000~200000がよい。分子量が小さすぎるものは画像形成層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。また、架橋性のポリマーラテックスは特に好ましく使用される。

【0151】

(ラテックスの具体例)

好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。多官能モノマーを使用した場合は架橋構造を作るため分子量の概念が適用できないので架橋性と記載し、分子量の記載を省略した。T_gはガラス転移温度を表す。

【0152】

P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス(分子量37000、Tg61℃)
P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量40000、Tg59℃)
P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(架橋性、Tg-17℃)
P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(架橋性、Tg17℃)
P-5;-St(71)-Bu(26)-AA(3)-のラテックス(架橋性、Tg24℃)
P-6;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(架橋性)
P-7;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(架橋性、Tg29℃)
P-8;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(架橋性)
P-9;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(架橋性)
P-10;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)
P-11;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量67000)
P-12;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)
P-13;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)のラテックス(分子量130000、Tg43℃)
P-14;-MMA(63)-EA(35)-AA(2)のラテックス(分子量33000、Tg47℃)
P-15;-St(70.5)-Bu(26.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性、Tg23℃)
P-16;-St(69.5)-Bu(27.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性、Tg20.5℃)

【0153】

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA;メチルメタクリレート, EA;エチルアクリレート、MAA;メタクリル酸, 2EHA;2-エチルヘキシルアクリレート, St;スチレン, Bu;ブタジエン, AA;アクリル酸, DVB;ジビニルベンゼン, VC;塩化ビニル, AN;アクリロニトリル, VDC;塩化ビニリデン, Et;エチレン, IA;イタコン酸。

【0154】

以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-4635, 4718, 4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811, 814, 821, 820, 857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(エステル)類の例としては、FINETEX ES650, 611, 675, 850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリ(ウレタン)類の例としては、HYDRAN AP10, 20, 30, 40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K, 3307B, 4700H, 7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416, 410, 438C, 2507(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(塩化ビニル)類の例としては、G351, G576(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(塩化ビニリデン)類の例としては、L502, L513(以上旭化成工業(株)製)など、ポリ(オレフィン)類の例としては、ケミパールS120、SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げるができる。

【0155】

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【0156】

(好ましいラテックス)

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40:60~95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99質量%であることが好ましい。また、本発明のポリマーラテックスはアクリル酸またはメタクリル酸をスチレンとブタジエンの和に対して1~6質量%含有することが好ましく、より好ましくは2~5質量%含有する。本発明のポリマーラテックスはアクリル酸を含有することが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

【0157】

本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン酸共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8, 15、市販品であるLACSTAR-3307B, 7132C, Nipol Lx416等が挙げられる。

【0158】

本発明の感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。

【0159】

本発明の有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスを用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の重量比が1/10～10/1、より好ましくは1/3～5/1の範囲、さらに好ましくは1/1～3/1の範囲である。

【0160】

また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー/ハロゲン化銀の重量比は400～5、より好ましくは200～10の範囲である。

【0161】

本発明の画像形成層の全バインダー量は好ましくは0.2～30g/m²、より好ましくは1～15g/m²、さらに好ましくは2～10g/m²の範囲である。本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

（好ましい塗布液の溶媒）

【0162】

本発明において感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。）は、水を30質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は50質量%以上、より好ましくは70質量%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などがある（数値は質量%）。

【0163】

2-1-6. かぶり防止剤

本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は特開平10-62899号の段落番号0070、欧州特許公開第0803764A1号の第20頁第57行～第21頁第7行に記載の特許のもの、特開平9-281637号、同9-329864号記載の化合物、米国特許6,083,681号、同6,083,681号、欧州特許1048975号に記載の化合物が挙げられる。また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化合物であり、これらについては、特開平11-65021号の段落番号0111～0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特開2000-284399号の式(P)で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号の一般式(II)で表される有機ポリハロゲン化合物、特開2001-31644号および特開2001-33911号に記載の有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

【0164】

（有機ポリハロゲン化合物の説明）

以下、本発明で好ましい有機ポリハロゲン化合物について具体的に説明する。

本発明の好ましいポリハロゲン化合物は下記一般式（H）で表される化合物である。

一般式（H）



一般式（H）において、Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z₁およびZ₂はハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子求引性基を表す。

一般式（H）においてQは好ましくはアリール基またはヘテロ環基である。

一般式（H）において、Qがヘテロ環基である場合、窒素原子を1ないし2含有する含窒

素ヘテロ環基が好ましく、2-ピリジル基、2-キノリル基が特に好ましい。

一般式(H)において、Qがアリール基である場合、Qは好ましくはハメットの置換基定数 σ_p が正の値をとる電子求引性基で置換されたフェニル基を表す。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216 等を参考にすることができる。このような電子求引性基としては、例えばハロゲン原子(フッ素原子(σ_p 値: 0.06)、塩素原子(σ_p 値: 0.23)、臭素原子(σ_p 値: 0.23)、ヨウ素原子(σ_p 値: 0.18))、トリハロメチル基(トリブロモメチル(σ_p 値: 0.29)、トリクロロメチル(σ_p 値: 0.33)、トリフルオロメチル(σ_p 値: 0.54))、シアノ基(σ_p 値: 0.66)、ニトロ基(σ_p 値: 0.78)、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基(例えば、メタンスルホニル(σ_p 値: 0.72))、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基(例えば、アセチル(σ_p 値: 0.50)、ベンゾイル(σ_p 値: 0.43))、アルキニル基(例えば、 $C\equiv CH$ (σ_p 値: 0.23))、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル(σ_p 値: 0.45)、フェノキシカルボニル(σ_p 値: 0.44))、カルバモイル基(σ_p 値: 0.36)、スルファモイル基(σ_p 値: 0.57)、スルホキシド基、ヘテロ環基、ホスホリル基等があげられる。 σ_p 値としては好ましくは0.2~2.0の範囲で、より好ましくは0.4から1.0の範囲である。電子求引性基として特に好ましいのは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基で、なかでもカルバモイル基が最も好ましい。

Xは、好ましくは電子求引性基であり、より好ましくはハロゲン原子、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

Yは好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ を表し、より好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ であり、特に好ましくは $-SO_2-$ である。nは、0または1を表し、好ましくは1である。

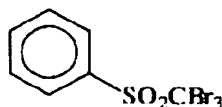
【0165】

以下に本発明の一般式(H)の化合物の具体例を示す。

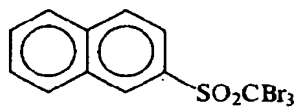
【0166】

【化 16】

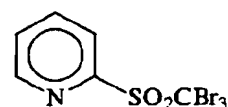
(H-1)



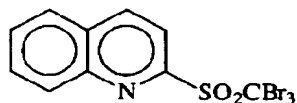
(H-2)



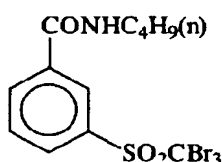
(H-3)



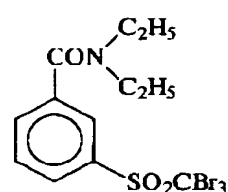
(H-4)



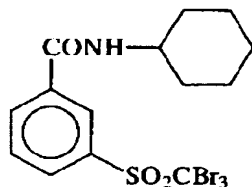
(H-5)



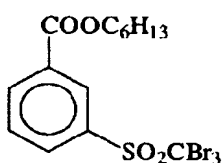
(H-6)



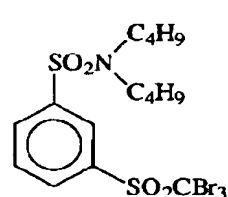
(H-7)



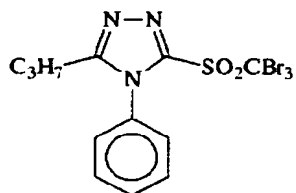
(H-8)



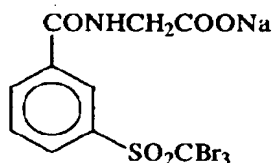
(H-9)



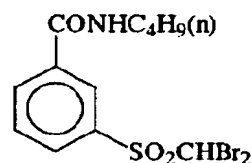
(H-10)



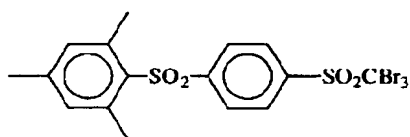
(H-11)



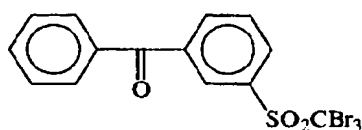
(H-12)



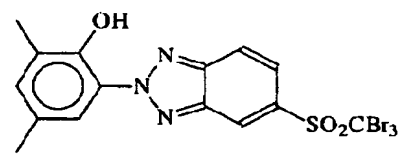
(H-13)



(H-14)



(H-15)



【0167】

上記以外の本発明の好ましいポリハロゲン化合物としては特開2001-31644号、同2001-56526号、同2001-209145号に記載の化合物が挙げられる。

本発明の一般式(H)で表される化合物は画像形成層の非感光性銀塩1モルあたり、 10^{-4} ~1モルの範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは 10^{-3} ~0.5モルの範囲で、さらに好ましくは 1×10^{-2} ~0.2モルの範囲で使用する事が好ましい。

本発明において、カブリ防止剤を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の

含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。

【0168】

(その他のかぶり防止剤)

その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号段落番号0113の水銀(II)塩、同号段落番号0114の安息香酸類、特開2000-206642号のサリチル酸誘導体、特開2000-221634号の式(S)で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号の請求項9に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号の一般式(III)で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン等が挙げられる。

【0169】

本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号記載の化合物、特開昭60-153039号記載の一般式(II)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり 1×10^{-6} モル以上2モル以下が好ましく、 1×10^{-3} モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0170】

2-1-7. その他の添加剤

1) メルカプト、ジスルフィド、およびチオン類

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号の段落番号0067~0069、特開平10-186572号の一般式(I)で表される化合物及びその具体例として段落番号0033~0052、欧州特許公開第0803764A1号の第20ページ第36~56行に記載されている。その中でも特開平9-297367号、特開平9-304875号、特開2001-100358号、特願2001-104213号、特願2001-104214等に記載されているメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0171】

2) 色調剤

本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号の段落番号0054~0055、欧州特許公開第0803764A1号の第21ページ第23~48行、特開2000-356317号や特開2000-187298号に記載されており、特に、フタラジノン類(フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩;例えば4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン);フタラジノン類とフタル酸類(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウムおよびテトラクロロ無水フタル酸)との組合せ;フタラジン類(フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩;例えば4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-t-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジン);フタラジン類とフタル酸類との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸類の組合せが好ましい。そのなかでも特に好ましい組み合わせは6-イソプロピルフタラジンとフタル酸または4メチルフタル酸との組み合わせである。

【0172】

3) 可塑剤、潤滑剤

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11

-65021号段落番号0117に記載されている。滑り剤については特開平11-84573号段落番号0061~0064や特願平11-106881号段落番号0049~0062記載されている。

【0173】

4) 染料、顔料

本発明の感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料（例えばC.I.Pigment Blue 60、C.I.Pigment Blue 64、C.I.Pigment Blue 15:6）を用いることができる。これらについてはW098/36322号、特開平10-268465号、同11-338098号等に詳細に記載されている。

【0174】

5) 超硬調化剤

印刷製版用途に適した超硬調画像形成のためには、画像形成層に超硬調化剤を添加することが好ましい。超硬調化剤やその添加方法及び添加量については、特開平11-65021号公報段落番号0118、特開平11-223898号公報段落番号0136~0193、特願平11-87297号明細書の式(H)、式(1)~(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号明細書記載の一般式(III)~(V)の化合物（具体的化合物：化21~化24）、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報段落番号0102、特開平11-223898号公報段落番号0194~0195に記載されている。

【0175】

蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有することが好ましい。

【0176】

本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（感光材料1m²あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1~500mg/m²が好ましく、0.5~100mg/m²がより好ましい。

本発明の還元剤、水素結合性化合物、現像促進剤およびポリハロゲン化合物は固体分散物として使用することが好ましく、これらの固体分散物の好ましい製造方法は特開2002-55405号に記載されている。

【0177】

2-1-8. 塗布液の調製および塗布

本発明の画像形成層塗布液の調製温度は30℃以上65℃以下がよく、さらに好ましい温度は35℃以上60℃未満、より好ましい温度は35℃以上55℃以下である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30℃以上65℃以下で維持されることが好ましい。

【0178】

2-2. 層構成および構成成分

本発明の画像形成層は、支持体上に一またはそれ以上の層で構成される。一層で構成する場合は有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤およびバインダーよりなり、必要により色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含む。二層以上で構成する場合は、第1画像形成層（通常は支持体に隣接した層）中に有機銀塩および感光性ハロゲン化銀を含み、第2画像形成層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んで

よく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

本発明の熱現像感光材料は、画像形成層に加えて非感光性層を有することができる。非感光性層は、その配置から (a) 画像形成層の上 (支持体よりも遠い側) に設けられる表面保護層、(b) 複数の画像形成層の間や画像形成層と保護層の間に設けられる中間層、(c) 画像形成層と支持体との間に設けられる下塗り層、(d) 画像形成層の反対側に設けられるバック層に分類できる。

【0179】

また、光学フィルターとして作用する層を設けることができるが、(a) または (b) の層として設けられる。アンチハレーション層は、(c) または (d) の層として感光材料に設けられる。

【0180】

1) 表面保護層

本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。

表面保護層については、特開平11-65021号段落番号0119~0120、特開2000-171936号に記載されている。

本発明の表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール (PVA) を用いる若しくは併用することも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン (例えば新田ゼラチン750)、フタル化ゼラチン (例えば新田ゼラチン801) など使用することができる。PVAとしては、特開2000-171936号の段落番号0009~0020に記載のものがあげられ、完全けん化物のPVA-105、部分けん化物のPVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203 (以上、クラレ (株) 製の商品名) などが好ましく挙げられる。保護層 (1層当たり) のポリビニルアルコール塗布量 (支持体1m²当たり) としては0.3~4.0g/m²が好ましく、0.3~2.0g/m²がより好ましい。

【0181】

表面保護層 (1層当たり) の全バインダー (水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む) 塗布量 (支持体1m²当たり) としては0.3~5.0g/m²が好ましく、0.3~2.0g/m²がより好ましい。

【0182】

2) アンチハレーション層

本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。

【0183】

アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123~0124、特開平11-223898号、同9-230531号、同10-36695号、同10-104779号、同11-231457号、同11-352625号、同11-352626号等に記載されている。

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号等に記載されている。

【0184】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度 (吸光度) が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.15~2である

ことが好ましく0.2～1であることがより好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001～1 g/m²程度である。

【0185】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を3℃以上降下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）、2-ナフチルベンゾエート等を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

【0186】

3) バック層

本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号段落番号0128～0130に記載されている。

【0187】

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300～450nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、同63-208846号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号、特開平2001-100363などに記載されている。

このような着色剤は、通常、0.1mg/m²～1 g/m²の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

また、ベース色調を調整するために580～680nmに吸収ピークを有する染料を使用することが好ましい。この目的の染料としては短波長側の吸収強度が小さい特開平4-359967、同4-359968記載のアゾメチン系の油溶性染料、特願2002-96797号記載のフタロシアニン系の水溶性染料が好ましい。この目的の染料はいずれの層に添加してもよいが、乳剤面側の非感光層またはバック面側に添加することがより好ましい。

【0188】

本発明における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0189】

4) マット剤

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を添加することが好ましく、マット剤については、特開平11-65021号段落番号0126～0127に記載されている。マット剤は感光材料1 m²当たりの塗布量で示した場合、好ましくは1～400mg/m²、より好ましくは5～300mg/m²である。

本発明においてマット剤の形状は定型、不定形のいずれでもよいが好ましくは定型で、球形が好ましく用いられる。平均粒径は0.5～10 μmであることが好ましく、より好ましくは1.0～8.0 μm、さらに好ましくは2.0～6.0 μmの範囲である。また、サイズ分布の変動係数としては50%以下であることが好ましく、より好ましくは40%以下、さらに好ましくは、30%以下である。ここで変動係数とは（粒径の標準偏差）／（粒径の平均値）×100で表される値である。また、変動係数が小さいマット剤で平均粒径の比が3より大きいものを2種併用することも好ましい。

また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかようにも良いが、ベック平滑度が30秒以上2000秒以下が好ましく、特に40秒以上1500秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格（JIS）P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

【0190】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、800秒以下20秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下40秒以上である。

【0191】

本発明において、マツト剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0192】

5) ポリマーラテックス

特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像感光材料を用いる場合には、表面保護層やバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978）」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993）」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970）」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート（33.5質量%）／エチルアクリレート（50質量%）／メタクリル酸（16.5質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（47.5質量%）／ブタジエン（47.5質量%）／イタコン酸（5質量%）コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（58.9質量%）／2-エチルヘキシルアクリレート（25.4質量%）／スチレン（8.6質量%）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.1質量%）／アクリル酸（2.0質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（64.0質量%）／スチレン（9.0質量%）／ブチルアクリレート（20.0質量%）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.0質量%）／アクリル酸（2.0質量%）コポリマーのラテックスなどが挙げられる。さらに、表面保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書のポリマーラテックスの組み合わせ、特開2000-267226号明細書の段落番号0021～0025に記載の技術、特願平11-6872号明細書の段落番号0027～0028に記載の技術、特開2000-19678号明細書の段落番号0023～0041に記載の技術を適用してもよい。表面保護層のポリマーラテックスの比率は全バインダーの10質量%以上90質量%以下が好ましく、特に20質量%以上80質量%以下が好ましい。

【0193】

6) 膜面pH

本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面pHが7.0以下であることが好ましく、さらに好ましくは6.6以下である。その下限には特に制限はないが、3程度である。最も好ましいpH範囲は4～6.2の範囲である。膜面pHの調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面pHを低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面pHを達成する上で好ましい。また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等の不揮発性の塩基とアンモニアを併用することも好ましく用いられる。なお、膜面pHの測定方法は、特開2000-284399号明細書の段落番号0123に記載されている。

【0194】

7) 硬膜剤

本発明の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としてはT.H.James著"THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION"(Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊)77頁から87頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）、N,N-プロピレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0195】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法として

は添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F.Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳”液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0196】

8) 界面活性剤

本発明に適用できる界面活性剤については特開平11-65021号段落番号0132、溶剤については同号段落番号0133、支持体については同号段落番号0134、帯電防止又は導電層については同号段落番号0135、カラー画像を得る方法については同号段落番号0136に、滑り剤については特開平11-84573号段落番号0061～0064や特願平11-106881号段落番号0049～0062記載されている。

本発明においてはフッ素系の界面活性剤を使用することが好ましい。フッ素系界面活性剤の具体例は特開平10-197985号、特開2000-19680号、特開2000-214554号等に記載された化合物があげられる。また、特開平9-281636号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明の熱現像感光材料においては特開2002-82411号、特願2001-242357号および特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤の使用が好ましい。特に特願2001-242357号および特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は水系の塗布液で塗布製造を行う場合、帯電調整能力、塗布面状の安定性、スベリ性の点で好ましく、特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は帯電調整能力が高く使用量が少なくすむという点で最も好ましい。

本発明においてフッ素系界面活性剤は乳剤面、バック面のいずれにも使用することができ、両方の面に使用することが好ましい。また、前述の金属酸化物を含む導電層と組み合わせ使用することが特に好ましい。この場合には導電層を有する面のフッ素系界面活性剤の使用量を低減もしくは除去しても十分な性能が得られる。

フッ素系界面活性剤の好ましい使用量は乳剤面、バック面それぞれに $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲で、より好ましくは $0.3\text{mg}/\text{m}^2 \sim 30\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲、さらに好ましくは $1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 10\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲である。特に特願2001-264110号記載のフッ素系界面活性剤は効果が大きく、 $0.01 \sim 10\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲が好ましく、 $0.1 \sim 5\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲がより好ましい。

【0197】

9) 帯電防止剤

本発明においては金属酸化物あるいは導電性ポリマーを含む導電層を有することが好ましい。帯電防止層は下塗り層、バック層表面保護層などと兼ねてもよく、また別途設けてもよい。帯電防止層の導電性材料は金属酸化物中に酸素欠陥、異種金属原子を導入して導電性を高めた金属酸化物が好ましく用いられる。金属酸化物の例としては ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 が好ましく、 ZnO に対しては Al 、 In の添加、 SnO_2 に対しては Sb 、 Nb 、 P 、ハロゲン元素等の添加、 TiO_2 に対しては Nb 、 Ta 等の添加が好ましい。特に Sb を添加した SnO_2 が好ましい。異種原子の添加量は $0.01 \sim 30\text{mol}\%$ の範囲が好ましく、 0.1 から $10\text{mol}\%$ の範囲がより好ましい。金属酸化物の形状は球状、針状、板状いずれでもよいが、導電性付与の効果の点で長軸/単軸比が 2.0 以上、好ましくは $3.0 \sim 50$ の針状粒子がよい。金属酸化物の使用量は好ましくは $1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 1000\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲で、より好ましくは $10\text{mg}/\text{m}^2 \sim 500\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲、さらに好ましくは $20\text{mg}/\text{m}^2 \sim 200\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲である。本発明の帯電防止層は乳剤面側、バック面側のいずれに設置してもよいが、支持体とバック層との間に設置することが好ましい。本発明の帯電防止層の具体例は特開平11-65021号段落番号0135、特開昭56-143430号、同56-143431号、同58-62646号、同56-120519号、特開平11-84573号の段落番号0040～0051、米国特許第5,575,957号、特開平11-223898号の段落番号0078～0084に記載されている。

【0198】

10) 支持体

透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、 $130 \sim 185^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱処理を施したポリ

エステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体には、特開平11-84574号の水溶性ポリエステル、同10-186565号のスチレンブタジエン共重合体、特開2000-39684号や特願平11-106881号段落番号0063～0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。支持体に乳剤層もしくはバック層を塗布するときの、支持体の含水率は0.5 wt %以下であることが好ましい。

【0199】

11) その他の添加剤

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについてW098/36322号、EP803764A1号、特開平10-186567号、同10-18568号等を参考にすることができる。

【0200】

12) 塗布方式

本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Petert M. Schweizer著”LIQUID FILM COATING”(CHAPMAN & HALL社刊、1997年)399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11 b.1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。本発明において特に好ましい塗布方法は特開2001-194748号、同2002-153808号、同2002-153803号、同2002-182333号に記載された方法である。

【0201】

本発明における有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。この技術については特開平11-52509号を参考にすることができる。本発明における有機銀塩含有層塗布液は剪断速度 0.1S^{-1} における粘度は $400\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $100,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。また、剪断速度 1000S^{-1} においては $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $80\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

【0202】

本発明の塗布液を調合する場合において2種の液を混合する際は公知のインライン混合機、インプラント混合機が好ましく用いられる。本発明の好ましいインライン混合機は特開2002-85948号に、インプラント混合機は特開2002-90940号に記載されている。

本発明における塗布液は塗布面状を良好に保つため脱泡処理をすることが好ましい。本発明の好ましい脱泡処理方法については特開2002-66431号に記載された方法である。

本発明の塗布液を塗布する際には支持体の耐電による塵、ほこり等の付着を防止するために除電を行うことが好ましい。本発明において好ましい除電方法の例は特開2002-143747に記載されている。

本発明においては非セツト性の画像形成層塗布液を乾燥するため乾燥風、乾燥温度を精密にコントロールすることが重要である。本発明の好ましい乾燥方法は特開2001-194749号、同2002-139814号に詳しく記載されている。

本発明の熱現像感光材料は成膜性を向上させるために塗布、乾燥直後に加熱処理をすることが好ましい。加熱処理の温度は膜面温度で 60°C ～ 100°C の範囲が好ましく、加熱時間は1秒～60秒の範囲が好ましい。より好ましい範囲は膜面温度が 70°C ～ 90°C 、加熱時間が2～10秒の範囲である。本発明の好ましい加熱処理の方法は特開2002-107872

号に記載されている。

また、本発明の熱現像感光材料を安定して連続製造するためには特開2002-156728号、同2002-182333号に記載の製造方法が好ましく用いられる。

【0203】

熱現像感光材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

【0204】

13) 包装材料

本発明の感光材料は生保存時の写真性能の変動を抑えるため、もしくはカール、巻癖などを改良するために、酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料で包装することが好ましい。酸素透過率は25℃で50ml/atm・m²・day以下であることが好ましく、より好ましくは10ml/atm・m²・day以下、さらに好ましくは1.0ml/atm・m²・day以下である。水分透過率は10g/atm・m²・day以下であることが好ましく、より好ましくは5g/atm・m²・day以下、さらに好ましくは1g/atm・m²・day以下である。

該酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料の具体例としては、たとえば特開平8-254793号。特開2000-206653号明細書に記載されている包装材料である。

14) その他の利用できる技術

【0205】

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、EP883022A1号、W098/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-43766、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338099号、同11-343420号、特開2000-187298号、同2000-10229号、同2000-47345号、同2000-206642号、同2000-98530号、同2000-98531号、同2000-112059号、同2000-112060号、同2000-112104号、同2000-112064号、同2000-171936号も挙げられる。

【0206】

多色カラー熱現像感光材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

多色カラー熱現像感光材料の場合の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。

【0207】

3. 画像形成方法

3-1. 露光

本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明のようにヨウ化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤は、従来はその感度が低くて問題であった。しかし、レーザー光のような高照度で書き込むことで低感度の問題も解消され、しかもより少ないエネルギーで画像記録できることがわかった。このような強い光で短時間に書き込むことによって目標の感度を達成することができる。

【0208】

特に最高濃度 (D_{max}) を出すような露光量を与える場合、感光材料表面の好ましい光量は $0.1 \text{ W/mm}^2 \sim 100 \text{ W/mm}^2$ である。より好ましくは $0.5 \text{ W/mm}^2 \sim 50 \text{ W/mm}^2$ であり、最も好ましくは $1 \text{ W/mm}^2 \sim 50 \text{ W/mm}^2$ である。

【0209】

本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー (Ar^+ , He-Ne , He-Cd)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましく用いられるレーザーは、熱現像感光材料の分光増感色素などの光吸収ピーク波長に対応して決まるが、赤～赤外発光の He-Ne レーザー、赤色半導体レーザー、あるいは青～緑発光の Ar^+ , He-Ne , He-Cd レーザー、青色半導体レーザーである。近年、特に、SHG (Second Harmonic Generator) 素子と半導体レーザーを一体化したモジュールや青色半導体レーザーが開発されてきて、短波長領域のレーザー出力装置がクローズアップされてきた。青色半導体レーザーは、高精細の画像記録が可能であること、記録密度の増大、かつ長寿命で安定した出力が得られることから、今後需要が拡大していくことが期待されている。レーザー光のピーク波長は、 $300 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ が好ましく、 $350 \text{ nm} \sim 450 \text{ nm}$ が好ましい。より好ましいレーザー光のピーク波長は、 $370 \text{ nm} \sim 430 \text{ nm}$ である。

【0210】

レーザー光は、高周波重畳などの方法によって縦マルチに発振していることも好ましく用いられる。

【0211】

3-2. 熱現像

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては $80 \sim 250^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $100 \sim 140^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $110 \sim 130^\circ\text{C}$ である。現像時間としては $1 \sim 60$ 秒が好ましく、より好ましくは $3 \sim 30$ 秒、さらに好ましくは $5 \sim 25$ 秒、 $7 \sim 15$ 秒が特に好ましい。

【0212】

熱現像の方式としてはドラム型ヒーター、プレート型ヒーターのいずれを使用しても良いが、プレート型ヒーター方式がより好ましい。プレート型ヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒーターからなり、かつ前記プレートヒーターの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒーターとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒーターを2～6段に分けて先端部については $1 \sim 10^\circ\text{C}$ 程度温度を下げるのが好ましい。例えば、独立に温度制御できる4組のプレートヒーターを使用し、それぞれ 112°C 、 119°C 、 121°C 、 120°C になるように制御する例が挙げられる。このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を抑えることもできる。

【0213】

熱現像機の小型化および熱現像時間の短縮のためには、より安定なヒーター制御ができることが好ましく、また、1枚のシート感材を先頭部から露光開始し、後端部まで露光が終わらないうちに熱現像を開始することが望ましい。本発明に好ましい迅速処理ができるイメージャーは例えば特願2001-088832号および同-091114号に記載されている。このイメージャーを使用すれば例えば、 $107^\circ\text{C} \sim 121^\circ\text{C} \sim 121^\circ\text{C}$ に制御された3段のプレート型ヒーターで14秒で熱現像処理ができ、1枚目の出力時間は約60秒に短縮することができる。このような迅速現像処理のためには高感度で、環境温度の影響を受けにくい熱現像感光材料を組み合わせる使用することが好ましい。

【0214】

3-3. システム

露光部及び熱現像部を備えた医療用のレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLを挙げることができる。FM-DPLに関しては、Fuji Medical Review No.8, page 39~55に記載されており、それらの技術は本発明の熱現像感光材料のレーザーイメージャーとして適用することは言うまでもない。また、DICOM規格に適應したネットワークシステムとして富士フィルムメディカル(株)が提案した「AD network」の中でのレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

【0215】

4. 本発明の用途

【0216】

本発明の高ヨウ化銀写真乳剤を用いた熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

【実施例】

【0217】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1.

1. PET支持体の作成、および下塗り

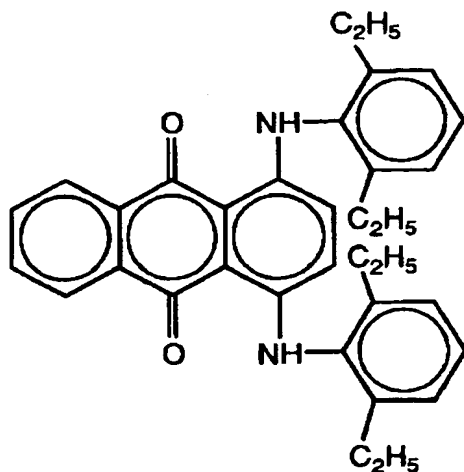
1-1. 製膜

【0218】

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度 $IV=0.66$ （フェノール/テトラクロロエタン=6/4（重量比）中 25°C で測定）のPETを得た。これをペレット化した後 130°C で4時間乾燥し、 300°C で溶融し下記構造の染料BBを0.04質量%含有させた。その後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が $175\mu\text{m}$ になるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0219】

【化17】



染料BB

【0220】

これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、 110°C 、 130°C であった。この後、 240°C で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、 4 kg/cm^2 で巻き取り、厚み $175\mu\text{m}$ のロールを得た。

【0221】

1-2. 表面コロナ処理

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機 6 K V A モデルを用い、支持体の両面を室温下において 20 m / 分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には 0.375 k V · A · 分 / m² の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は 9.6 k H z、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは 1.6 mm であった。

【0222】

1-3. 下塗り

1) 下塗層塗布液の作成

処方 (1) (感光層側下塗り層用)

| | |
|---|-------|
| 高松油脂(株)製 ペスレジン A-520 (30 質量% 溶液) | 59 g |
| ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル (平均エチレンオキシド数=8.5) 10 質量% 溶液 | 5.4 g |
| 綜研化学(株)製 MP-1000 (ポリマー微粒子、平均粒径 0.4 μm) | 0.91g |
| 蒸留水 | 935ml |

【0223】

処方 (2) (バック面第 1 層用)

| | |
|---|-------|
| スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス (固形分 40 質量%、スチレン/ブタジエン重量比=68/32) | 158 g |
| 2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシー-S-トリアジンナトリウム塩 (8 質量% 水溶液) | 20g |
| ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 1 質量% 水溶液 | 10ml |
| 蒸留水 | 854ml |

【0224】

処方 (3) (バック面側第 2 層用)

| | |
|---|--------|
| SnO ₂ /Sb ₂ O ₃ (9/1 質量比、平均粒径 0.038 μm、17 質量% 分散物) | 84 g |
| ゼラチン (10 質量% 水溶液) | 89.2 g |
| 信越化学(株)製 メトロース TC-5 (2 質量% 水溶液) | 8.6g |
| 綜研化学(株)製 MP-1000 | 0.01g |
| ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 1 質量% 水溶液 | 10ml |
| NaOH (1 質量%) | 6ml |
| プロキセル (ICI 社製) | 1ml |
| 蒸留水 | 805ml |

【0225】

2) 下塗り

上記厚さ 175 μm の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面 (感光性層面) に上記下塗り塗布液処方 (1) をワイヤーバーでウェット塗布量が 6.6 ml / m² (片面当たり) になるように塗布して 180 °C で 5 分間乾燥し、ついでこの裏面 (バック面) に上記下塗り塗布液処方 (2) をワイヤーバーでウェット塗布量が 5.7 ml / m² になるように塗布して 180 °C で 5 分間乾燥し、更に裏面 (バック面) に上記下塗り塗布液処方 (3) をワイヤーバーでウェット塗布量が 7.7 ml / m² になるように塗布して 180 °C で 6 分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

【0226】

2. バック層

2-1. バック層塗布液の調製

1) 塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 (a) の調製

塩基プレカーサー化合物-11 を 64 g、デモール N (商品名、花王(株)) 10 g、ジフェニルスルホン 28 g、および蒸留水 220 ml を加えて混合し、混合液を 1/4 G サンドグライNDERミル (アイメックス (株) 製) にてビーズ分散し、平均粒子径 0.2 μm の塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散物 (a) を得た。

【0227】

2) 染料固体微粒子分散液 (a) の調製

シアニン染料化合物-13を 9.6 g、p-ドデシルスルホン酸ナトリウム 5.8 g、および蒸留水 305 ml を混合して、混合液を 1/4 G サンドグラインダーミル (アイメックス (株) 製) にてビーズ分散し、平均粒子径 0.2 μ m の占領固体微粒子分散物 (a) を得た。

【0228】

3) ハレーション防止層塗布液の調製

ゼラチン 17 g、ポリアクリルアミド 9.6 g、上記の塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 (a) 70 g、上記の染料固体微粒子分散液 (a) を 56 g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒子サイズ 8 μ m、粒径標準偏差 0.4) 1.5 g、ベンゾイソチアゾリノン 0.03 g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム 2.2 g、青色染料化合物-14 を 0.2 g、黄色染料化合物-15 を 3.9 g、および水 844 ml を混合して、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0229】

4) バック面保護層塗布液の調製

容器を 40℃ に保温し、ゼラチン 50 g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム 0.2 g、N、N-エチレンビス (ビニルスルホンアセトアミド) 2.4 g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム 1 g、ベンゾイソチアゾリノン 30 mg、フッ素系界面活性剤 (F-1) 37 mg、フッ素系界面活性剤 (F-2) 0.15 g、フッ素系界面活性剤 (F-3) 64 mg、フッ素系界面活性剤 (F-4) 32 mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体 (共重合重量比 5/95) 8.8 g、エアロゾール OT (アメリカンサイアナミド社製) 0.6 g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして 1.8 g、水を 950 ml 混合してバック面保護層塗布液とした。

【0230】

2-2. バック層の塗布

上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の塗布量が 0.04 g となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が 1.7 g/m² となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作成した。

【0231】

3. 画像形成層、中間層、および表面保護層

3-1. 塗布用材料の準備

1) ハロゲン化銀乳剤

【0232】

(ハロゲン化銀乳剤の調製)

蒸留水 1420 ml に 1 質量% ヨウ化カリウム溶液 4.3 ml を加え、さら 0.5 mol/L 濃度の硫酸を 3.5 ml、フタル化ゼラチン 36.7 g を添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、35℃ に液温を保ち、硝酸銀 22.22 g に蒸留水を 195.6 ml に希釈した溶液 A とヨウ化カリウム 21.8 g を蒸留水にて容量 219 ml に希釈した溶液 B を一定流量で 9 分間かけて全量添加した。その後、3.5 質量% の過酸化水素水溶液を 10 ml 添加し、さらにベンゾイミダゾールの 10 質量% 水溶液を 10.8 ml 添加した。さらに、硝酸銀 51.86 g に蒸留水を加えて 317.5 ml に希釈した溶液 C とヨウ化カリウム 60 g を蒸留水にて容量 600 ml に希釈した溶液 D を、溶液 C は一定流量で 120 分間かけて全量添加し、溶液 D は pH を 8.1 に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。

【0233】

銀 1 モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム (III) 酸カリウム塩を溶液 C および溶液 D を添加しはじめてから 10 分後に全量添加した。また、溶液 C の添加終了の 5 秒後に六シアン化鉄 (II) カリウム水溶液を銀 1 モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5 mol/L 濃度の硫酸を用いて pH を 3.8 に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/

水洗工程をおこなった。1 mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH 5.9に調整し、pAg 8.0のハロゲン化銀分散物を作成した。調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径0.037 μm 、球相当径の変動係数17%の純ヨウ化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。

【0234】

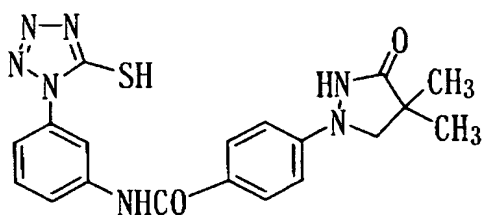
上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾインチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に分光増感色素Aと増感色素Bのモル比で1:1のメタノール溶液を銀1モル当たり増感色素AとBの合計として 1.2×10^{-3} モル加え、1分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、そのあとpAg 5.5に調製したあと5分後にテルル増感剤（ビス（N-フェニル-N-メチルカルバモイル）テルリド）を 5.1×10^{-4} モル/モル銀を加えて84分間熟成した。乳剤のpAgを7.5に調製したあと、N,N'-ジヒドロキシ-N"-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり 4.8×10^{-3} モル及び1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して 5.4×10^{-3} モル添加して、ハロゲン化銀乳剤を作成した。

【0235】

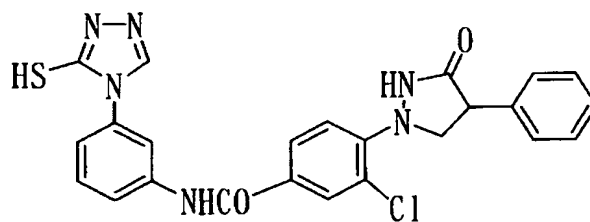
この乳剤を小分けして表1に示した化合物を添加し、ハロゲン化銀乳剤1から8を調製した。比較に用いた比較化合物（比-1）と比較化合物（比-2）は、下記化合物である。

【0236】

【化18】



比較化合物-1



比較化合物-2

【0237】

（塗布液用希釈乳剤の調製）

上記の各ハロゲン化銀乳剤を溶解し、1-（3-メチルウレイド）フェニル-5-メルカプトテトラゾールを銀1モル当たり 5×10^{-3} モル添加した。さらに塗布液用希釈乳剤1kgあたりハロゲン化銀の含有量が銀として38.2gとなるように加水した。

【0238】

2) 脂肪酸銀分散物の調製

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名Edenor C22-85R）87.6Kg、蒸留水423L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、tert-ブタノール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L（pH4.0）を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lのtert-ブタノールを入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、2重管の外側に温水を

循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【0239】

ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

【0240】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.6\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径 $0.52\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。(a, b, cは本文の規定)

【0241】

乾燥固形分260kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217、クラレ（株））19.3kgおよび水を添加し、全体量を1000kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業製：PM-10型）で予備分散した。

【0242】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクシオンチャンバー使用）の圧力を $1260\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクシオンチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

【0243】

3) 還元剤分散物 (a) の調製

還元剤錯体-1 (2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)とトリフェニルホスフィンオキシドの1:1錯体) 10kg、トリフェニルホスフィンオキシド0.12kgおよび変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバールMP203）の10質量%水溶液16kgに、水7.2kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス（株）製)にて4時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤錯体の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤分散物 (a) を得た。こうして得た分散物に含まれる還元剤錯体粒子はメジアン径 $0.46\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.6\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤錯体分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0244】

4) ポリハロゲン化合物の調製

(有機ポリハロゲン化合物分散物 (a) の調製)

有機ポリハロゲン化合物-1 (トリブロモメタンスルホンベンゼン) 10kgと変性ポリビニルアルコールMP203の20質量%水溶液10kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水14kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミルUVM-2にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が26質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物分散物 (a) を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0245】

(有機ポリハロゲン化合物分散物 (b) の調製

有紀ポリハロゲン化合物-2 (N-ブチル-3-トリブロモメタンスルホニルベンズアミド) 10kgと変性ポリビニルアルコールMP203の10質量%水溶液20kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水8kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミルUVM-2にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を40℃で5時間加温し、有機ポリハロゲン化合物-3分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.36\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.5\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0246】

6) フタラジン化合物-1 溶液の調製

8kgの変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15kgとフタラジン化合物-1 (6-イソプロピルフタラジン) の70質量%水溶液14.28kgを添加し、フタラジン化合物-1の5質量%溶液を調製した。

【0247】

7) メルカプト化合物-1 水溶液の調製

メルカプト化合物-1 (1-(3-スルホフェニル)-5-メルカプトテトラゾール) 7gを水993gに溶解し、0.7質量%の水溶液とした。

【0248】

8) 顔料-1 分散物の調製

C.I. Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4GサンドグライNDERミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散した後、ベッセルより取出し、水で希釈して顔料濃度5質量%の顔料-1分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

【0249】

9) SBRラテックス液の調製

$T_g = 23^\circ\text{C}$ のSBRラテックスは以下により調整した。

重合開始剤として過硫酸アンモニウム、乳化剤としてアニオン界面活性剤を使用し、スチレン70.5質量部、ブタジエン26.5質量部およびアクリル酸3質量部を乳化重合させた後、80℃で8時間エージングを行った。その後40℃まで冷却し、アンモニア水によりpH7.0とし、さらに三洋化成(株)製サンデットBLを0.22%になるように添加した。次に5%水酸化ナトリウム水溶液を添加しpH8.3とし、さらにアンモニア水によりpH8.4になるように調整した。このとき使用した Na^+ イオンと NH_4^+ イオンのモル比は1:2.3であった。さらに、この液1kg対してベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩7%水溶液を0.15ml添加しSBRラテックス液を調製した。

【0250】

(SBRラテックス: -St(70.5)-Bu(26.5)-AA(3)-のラテックス)

$T_g = 23^\circ\text{C}$ 平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 、濃度43質量%、25℃60%RHにおける平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度4.2mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液(43質量%)を25℃にて測定)、pH8.4。

【0251】

3-2. 塗布液の調製

1) 画像形成層の塗布液の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物1000g、水104ml、顔料-1分散物30g、有機ポリハロゲン化合物分散物(a) 6.3g、有機ポリハロゲン化合物分散物(b) 20.7g、フタラジン化合物-

1 溶液173g、SBRラテックス(Tg:23℃)液1082 g、還元剤分散物 (a) 258g、メルカプト化合物-1 溶液9gを順次添加し、塗布直前に各ハロゲン化銀混合乳剤の有機酸銀に対する量が6.6質量%になるように添加しよく混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【0252】

2) 中間層塗布液の調製

ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10質量%水溶液772g、顔料-1 分散物5.3g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液226gにエアロゾールOTの5質量%水溶液を2ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を10.5ml、総量880gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液とし、10ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No.1ローター、60rpm) で65[mPa・s]であった。

【0253】

3) 表面保護層第1層塗布液の調製

イナートゼラチン64 gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液80g、フタル酸の10質量%メタノール溶液を23ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5mol/L濃度の硫酸を28ml、エアロゾールOTの5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを18.6ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No.1ローター、60rpm) で20[mPa・s]であった。

【0254】

4) 表面保護層第2層塗布液の調製

イナートゼラチン80 gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液102g、フッ素系界面活性剤(F-1)の5質量%溶液を3.2ml、フッ素系界面活性剤(F-2)の2質量%水溶液を32ml、エアロゾールOTの5質量%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径0.7μm)4g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径4.5μm)21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、0.5mol/L濃度の硫酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No.1ローター、60rpm) で19[mPa・s]であった。

【0255】

3-3. 熱現像感光材料の作成

【0256】

バック面と反対の面に、順に、画像形成層、中間層、表面保護層第1層、表面保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作成した。このとき、画像形成層と中間層の塗布液は35℃に、表面保護層第1層は36℃に、表面保護層第2層は37℃に温度調整した。

画像形成層の各化合物の塗布量(g/m²)は以下の通りである。

【0257】

| | |
|-------------------------|-------|
| 脂肪酸銀 | 6.19 |
| 顔料(C.I.Pigment Blue 60) | 0.036 |
| ポリハロゲン化合物-1 | 0.04 |
| ポリハロゲン化合物-2 | 0.12 |
| フトラジン化合物-1 | 0.21 |

| | |
|----------------|-------|
| SBRラテックス | 11.1 |
| 還元剤錯体-1 | 1.54 |
| メルカプト化合物-1 | 0.002 |
| ハロゲン化銀 (Agとして) | 0.10 |

【0258】

塗布乾燥条件は以下のとおりである。

塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10～0.30mmとし、減圧室の圧力を大気圧に対して196～882Pa低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。

引き続きチリングゾーンにて、乾球温度10～20℃の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23～45℃、湿球温度15～21℃の乾燥風で乾燥させた。このようにして塗布試料1～8を得た。

乾燥後、25℃で湿度40～60%RHで調湿した後、膜面を70～90℃になるように加熱した。加熱後、膜面を25℃まで冷却した。

【0259】

作製された熱現像感光材料のマット度はベック平滑度で画像形成層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、画像形成層面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

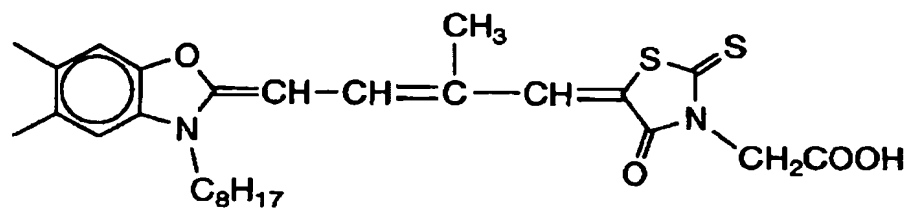
【0260】

以下に本発明の実施例で用いた化合物の化学構造を示す。

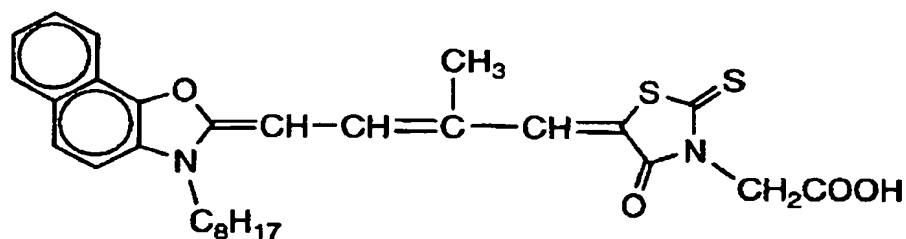
【0261】

【化19】

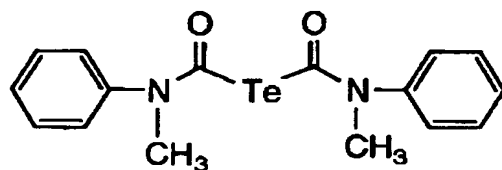
分光増感色素A



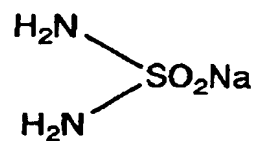
分光増感色素B



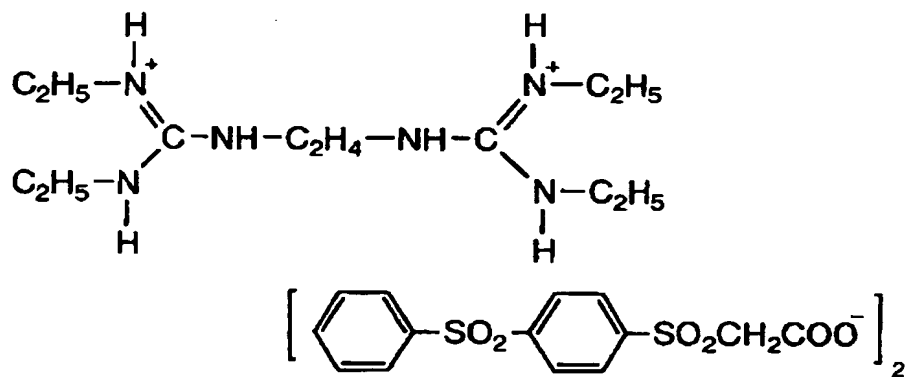
テルル増感剤C



還元増感剤C



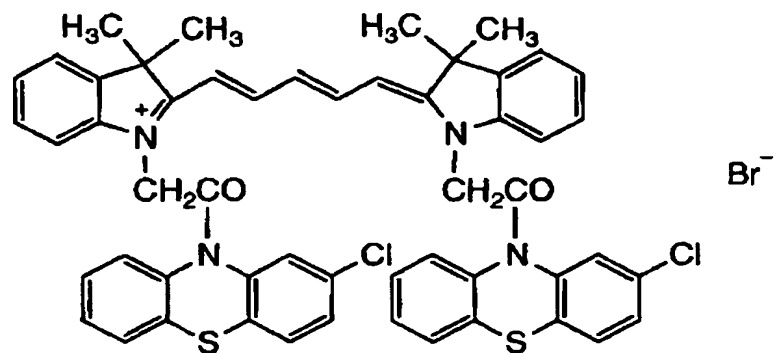
塩基プレカーサー化合物11



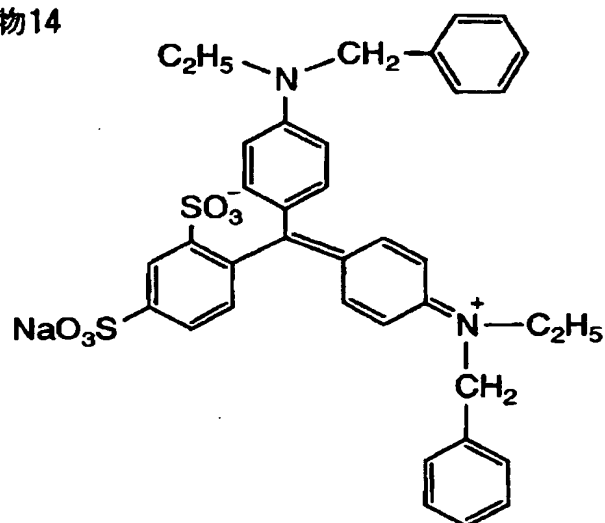
【0262】

【化 20】

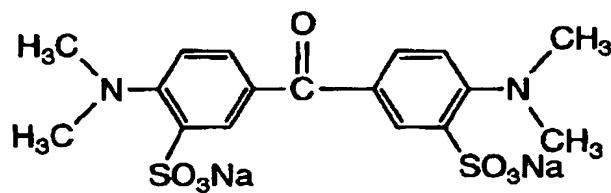
シアニン染料化合物13



青色染料化合物14

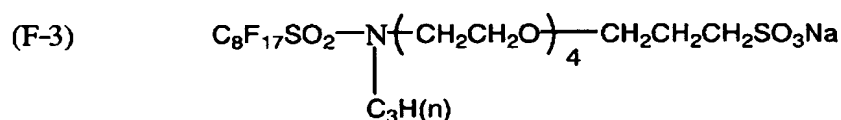
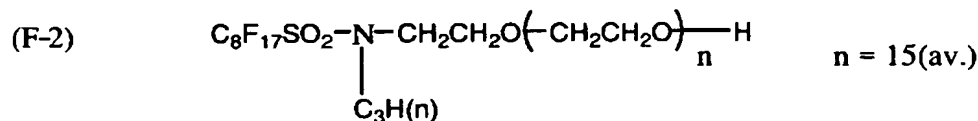
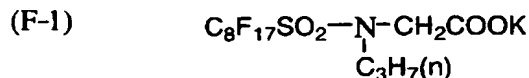


黄色染料化合物15



【0263】

【化 2 1】



【0264】

4. 写真性能の評価

(準備)

得られた試料は半切サイズに切断し、25℃50%RHの環境下で以下の包装材料に包装し、2週間常温下で保管した。

<包装材料>

PET 10 μm / PE 12 μm / アルミ箔 9 μm / Ny 15 μm / カーボン 3 質量% を含むポリエチレン 50 μm :

酸素透過率: 0.02ml/atm · m² · 25℃ · day、

水分透過率: 0.10g/atm · m² · 25℃ · day。

【0265】

上記の感光材料を以下のように評価を行った。

(感光材料の露光)

感光材料は以下の様にして露光処理を行った。

富士メディカルドライレーザーイメージャー FM-DPL を改造して露光・現像処理を行った。露光は FM-DPL 搭載の最大 60 mW (IIIB) 出力の 660 nm 半導体レーザーを 100 μm × 100 μm に絞って感材を照射した。レーザーの露光量を段階的に変化させて露光を行った。現像は、FM-DPL の熱現像部を用いて、112℃-119℃-121℃-121℃に設定した4枚のパネルヒーターで、合計24秒であった。

【0266】

(試料の評価)

得られた画像をMacbeth濃度計で濃度測定し露光量の対数に対する濃度の特性曲線を作成した。階調を示すガンマは、特性曲線より先に定義した方法で測定した。感度は、未露光の部分の光学濃度を被り (Dmin) とし、最高露光量で露光された部分の濃度を Dmax とした。また Dmin + 2.0 の光学濃度が得られる露光量の逆数を感度とし、試料 1 の感度を 100 とし相対値で表した。値が大きいくほど感度が高いことを示す。

【0267】

【表 1】

| 試料 No | 本発明の一般式(I)の化合物 | | Dmin | Dmax | 相対感度 | |
|----------|----------------|--------------------|------|------|------|-----|
| | 化合物No | 添加量 モル/モルAg | | | | |
| 1 | — | — | 0.18 | 4.0 | 100 | 比較例 |
| 2 | 1 | 3×10^{-3} | 0.18 | 4.5 | 256 | 本発明 |
| 3 | 2 | 3×10^{-3} | 0.18 | 4.4 | 234 | " |
| 4 | 6 | 3×10^{-3} | 0.18 | 4.5 | 250 | " |
| 5 | 13 | 3×10^{-3} | 0.18 | 4.4 | 225 | " |
| 6 | 18 | 3×10^{-3} | 0.18 | 4.4 | 230 | " |
| 7 | 27 | 3×10^{-3} | 0.18 | 4.3 | 219 | " |
| 8 | 比較化合物-1 | 3×10^{-3} | 0.18 | 4.3 | 186 | 比較例 |
| 9 | 比較化合物-2 | 3×10^{-3} | 0.18 | 4.2 | 161 | " |

【0268】

この結果から明らかなように、メルカプト基を1つだけ有する比較化合物-1、および比較化合物-2を添加しても感度はかなり増加するが、本発明の化合物を添加すると予想以上の顕著な感度の上昇とDmaxの増加が得られた。

【0269】

実施例 2

実施例 1 のハロゲン化銀乳剤 1 と同様にして、ただしテルル増感剤の代わりに、セレン増感剤（ペンタフルオルフェニルジフェニルフォスフィンセレニド）を 5.1×10^{-4} モル/モル銀を用いてヨウ化銀乳剤を調製したあと、小分けして表 2 に示した化合物を添加した後、実施例 1 と同様にして、塗布試料 11 から 15 を調製した。なお比較化合物-2 は、実施例 1 のそれと同じ化合物である。そのあと、実施例 1 と同じ処理を行い、表 2 の結果を得た。なお、相対感度は試料 11 の感度を 100 とした。

【0270】

【表 2】

| 試料 No | 本発明の一般式(I)の化合物 | | Dmin | Dmax | 相対感度 | |
|----------|----------------|--------------------|------|------|------|-----|
| | 化合物No | 添加量 モル/モルAg | | | | |
| 11 | — | — | 0.18 | 3.8 | 100 | 比較例 |
| 12 | 1 | 3×10^{-3} | 0.18 | 4.3 | 221 | 本発明 |
| 13 | 12 | 3×10^{-3} | 0.18 | 4.3 | 224 | " |
| 14 | 18 | 3×10^{-3} | 0.18 | 4.0 | 208 | " |
| 15 | 27 | 3×10^{-3} | 0.18 | 4.1 | 210 | " |
| 16 | 比較化合物-2 | 3×10^{-3} | 0.18 | 4.0 | 148 | 比較例 |

【0271】

表 2 から明らかなように、セレン増感されたヨウ化銀乳剤においても、メルカプト基を1つだけ有する比較化合物-2 に比べて本発明の化合物の添加により予想以上に顕著な感度の上昇とDmaxの増加が得られた。

【0272】

実施例 3

実施例 1 のハロゲン化銀乳剤と同様にして、但し増感色素AとBおよびテルル増感剤を

添加せずに未化学増感の状態で行った後、小分けして表3に示した化合物を添加してから、実施例1と同様にして塗布試料21～28を得た。なお、比較化合物-1と比較化合物-2は、実施例1のそれぞれと同じ化合物である。その後、405nmの青色レーザー光を用いる以外は実施例1と同様に処理を行い、表3の結果を得た。なお、相対感度は試料21の感度を100とした。

【0273】

【表3】

| 試料 | 本発明の一般式(I)の化合物 | | Dmin | Dmax | 相対感度 | |
|----|----------------|--------------------|------|------|------|-----|
| | 化合物No | 添加量 | | | | |
| No | | モル/モルAg | | | | |
| 21 | — | — | 0.18 | 3.3 | 100 | 比較例 |
| 22 | 1 | 8×10^{-3} | 0.18 | 4.5 | 417 | 本発明 |
| 23 | 3 | 8×10^{-3} | 0.18 | 4.5 | 362 | " |
| 24 | 6 | 8×10^{-3} | 0.18 | 4.5 | 402 | " |
| 25 | 15 | 8×10^{-3} | 0.18 | 4.4 | 382 | " |
| 26 | 24 | 8×10^{-3} | 0.18 | 4.5 | 388 | " |
| 27 | 27 | 8×10^{-3} | 0.18 | 4.4 | 360 | " |
| 28 | 比較化合物-1 | 8×10^{-3} | 0.18 | 4.2 | 275 | 比較例 |
| 29 | 比較化合物-2 | 8×10^{-3} | 0.18 | 4.1 | 242 | " |

【0274】

表3から明らかなように、未化学増感のヨウ化銀乳剤を用いた場合、メルカプト基を1つだけ有する比較化合物-1、および比較化合物-2を添加しても感度はかなり増加するが、本発明の化合物を添加すると予想以上の顕著な感度の上昇とDmaxの増加が得られた。

【0275】

実施例4

実施例3において、熱現像機の搬送速度を変更して熱現像時間14秒で現像処理を行った結果、実施例3と同様に本発明の化合物により好ましい感度増加とDmax上昇が得られた。

【0276】

実施例5

本発明の試料1～8、試料11～15、および試料21～28を熱現像して得られた画像サンプルを、1000ルクスの蛍光灯下に3日間曝光した結果、いずれのサンプルでも全くプリントアウトがおこらなかった。ヨウ化銀乳剤を用いたことによる高い光堅牢性をいずれのサンプルも示した。

【0277】

実施例6

実施例1のハロゲン化銀乳剤と同様にして、但し、以下の変更を施して感光性ハロゲン化銀乳剤を調製した（純ヨウ化銀、平均粒子サイズ、 $0.029 \mu\text{m}$ ）。

- 1) 溶液Aと溶液Bの添加時間の9分を3分間に変更し、溶液Cと溶液Dの添加時間の120分を40分に変更した。
- 2) 六シアン化鉄(II)カリウム水溶液の添加量を銀1モル当たり 3×10^{-4} モルから 2×10^{-3} モルに変更した。
- 3) 増感色素AとBの添加を行わなかった（色増感をしなかった）。
- 4) テルル増感剤の添加を行わなかった（化学増感を行わなかった）。

得られたハロゲン化銀乳剤を小分けして表4に示した本発明の化合物を添加し、それ以降は実施例1と同様にして、塗布試料31～40を得た。

【0278】

実施例 3 と同様にして、405 nm の青色半導体レーザー光を用いて露光し、熱現像して写真性能を試験した。得られた結果を表 4 に示した。表 4 の結果から明らかなように、未化学増感のヨウ化銀乳剤についても、メルカプト基を 1 つだけ有する比較化合物-1、および比較化合物-2 を用いても感度はかなり増加するが、本発明の化合物を用いると予想以上の顕著な感度の上昇が得られた。

【0279】

【表 4】

| 試料 No. | 本発明の一般式 (I) の化合物 | | Dmin | Dmax | 相対感度 | 備考 |
|-----------|---------------------|--------------------|------|------|------|-----|
| | 化合物 No. | 添加量 (モル/モル Ag) | | | | |
| 31 | — | — | 0.16 | 3.8 | 100 | 比較例 |
| 32 | 1 | 4×10^{-3} | 0.16 | 4.7 | 341 | 本発明 |
| 33 | 1 | 8×10^{-3} | 0.16 | 4.7 | 363 | 本発明 |
| 34 | 2 | 8×10^{-3} | 0.16 | 4.7 | 302 | 本発明 |
| 35 | 5 | 8×10^{-3} | 0.16 | 4.7 | 316 | 本発明 |
| 36 | 13 | 8×10^{-3} | 0.16 | 4.6 | 308 | 本発明 |
| 37 | 15 | 8×10^{-3} | 0.16 | 4.7 | 331 | 本発明 |
| 38 | 21 | 8×10^{-3} | 0.16 | 4.7 | 310 | 本発明 |
| 39 | 27 | 8×10^{-3} | 0.16 | 4.6 | 300 | 本発明 |
| 40 | 比較化合物-1 | 8×10^{-3} | 0.16 | 4.7 | 196 | 比較例 |
| 41 | 比較化合物-2 | 4×10^{-3} | 0.16 | 4.5 | 178 | 比較例 |

【0280】

実施例 7

実施例 1 と同様にして、ただし還元剤錯体-1 の代わりに還元剤-2 と水素結合性化合物-2 を以下の分散物で使用し、その他は同様にして試料を作製し、同様に写真性能を評価した。その結果、実施例 1 と同様に本発明の構成の試料は良好な結果を示した。

(還元剤-2 分散物の調製)

還元剤-2 を 10 kg と変性ポリビニルアルコール MP203 の 10 質量% 水溶液 20 kg に、水 6 kg を添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径 0.5 mm のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル UVM-2 にて 3 時間 30 分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩 0.2 g と水を加えて還元剤の濃度が 25 質量% になるように調製し、還元剤-5 分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径 0.38 μm 、最大粒子径 1.5 μm 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径 3.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0281】

(水素結合性化合物-2 分散物の調製)

水素結合性化合物-2 を 10 kg と変性ポリビニルアルコール MP203 の 10 質量% 水溶液 20 kg に、水 10 kg を添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径 0.5 mm のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル UVM-2 にて 3 時間 30 分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩 0.2 g と水を加えて還元剤の濃度が 22 質量% になるように調製し、水素結合性化合物-2 分散物を得た。こうして得た分散物に含まれる水素結合性化合物粒子は平均粒子サイズはメジアン径で 0.35 μm 、最大粒子径 1.5 μm 以下であった。得られた水素結合性化合物分散物は孔径 3.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0282】

画像形成層の各化合物の塗布量 (g/m^2) は以下の通りである。

【0283】

| | |
|-------------------------|-------|
| 脂肪酸銀 | 6.0 |
| 還元剤-2 | 0.76 |
| 水素結合性化合物-2 | 0.59 |
| 顔料(C.I.Pigment Blue 60) | 0.032 |
| ポリハロゲン化合物-1 | 0.04 |
| ポリハロゲン化合物-2 | 0.12 |
| フタラジン化合物-1 | 0.21 |
| SBRラテックス | 11.1 |
| メルカプト化合物-1 | 0.002 |
| ハロゲン化銀 (Agとして) | 0.09 |

【0284】

実施例 8

実施例 7 の還元剤-2 の代わりに、還元剤-3 の化合物 (同様に分散物を作成して添加) を用いて、さらに下記の現像促進剤-1 の分散物を現像促進剤量として $0.01 \text{ g}/\text{m}^2$ となるように添加してその他は同様にして試料を作製した。

熱現像機の搬送速度を変更して熱現像時間 14 秒に短縮して現像処理を行った結果、実施例 7 と同様に本発明の構成の試料は良好な結果を示した。

【0285】

(現像促進剤-1 分散物の調製)

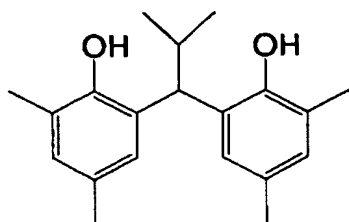
現像促進剤-1 を 10 kg と変性ポリビニルアルコール MP 203 の 10 質量% 水溶液 20 kg に、水 10 kg を添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径 0.5 mm のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル UVM-2 にて 3 時間 30 分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩 0.2 g と水を加えて還元剤の濃度が 20 質量% になるように調製し、現像促進剤-1 分散物を得た。

【0286】

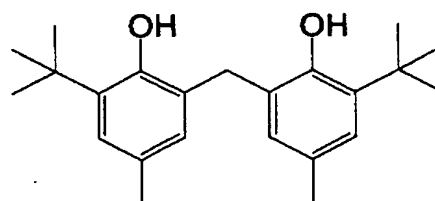
こうして得た現像促進剤-1 粒子はメジアン径 $0.48 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.4 \mu\text{m}$ 以下であった。得られた分散物は孔径 $3.0 \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0287】

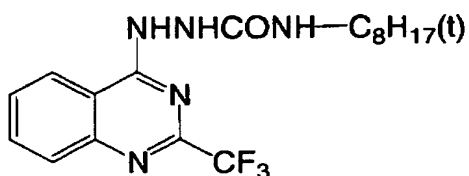
【化 2 2】



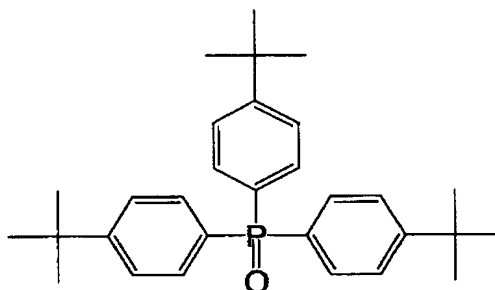
(還元剤-2)



(還元剤-3)



(現像促進剤-1)



(水素結合性化合物-2)

【0288】

実施例 9

実施例 3 において、試料を 50℃60%RH で 2 週間保管した後に現像処理を行った結果を表 5 に示した。ピラゾリドン基に保護基のかかった試料は保存安定性が特に優れていることが分かる。

【0289】

【表 5】

| 試料 No | 本発明の一般式(I)の化合物 | | Dmin | Dmax | 相対感度 | |
|----------|----------------|--------------------|------|------|------|-----|
| | 化合物No | 添加量 モル/モルAg | | | | |
| 51 | — | — | 0.18 | 4.0 | 100 | 比較例 |
| 52 | (1) | 8×10^{-3} | 0.18 | 4.2 | 225 | 本発明 |
| 53 | (2) | 8×10^{-3} | 0.18 | 4.3 | 225 | 〃 |
| 54 | (27) | 8×10^{-3} | 0.18 | 4.5 | 250 | 〃 |
| 55 | (29) | 8×10^{-3} | 0.18 | 4.5 | 240 | 〃 |

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、高感度で低いDmin、と高いDmaxを持ち、かつ処理後の光画像保存性に優れた熱現像感光材料を提供することである。

【解決手段】 支持体上に少なくとも非感光性有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤およびバインダーを含む画像形成層を有する熱現像感光材料であって、下記一般式（I）で表される化合物を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

式（I） $A - (W)_n - P$

式（I）中、Aは少なくとも2つ以上のメルカプト基を置換基として有する原子団を表し、Wは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Pはピラゾリドン基を表す。

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-325985 |
| 受付番号 | 50301543311 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第一担当上席 0090 |
| 作成日 | 平成15年 9月24日 |

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

| | |
|----------|-----------------|
| 【識別番号】 | 000005201 |
| 【住所又は居所】 | 神奈川県南足柄市中沼210番地 |
| 【氏名又は名称】 | 富士写真フイルム株式会社 |

【代理人】

| | |
|----------|-------------------------------------|
| 申請人 | |
| 【識別番号】 | 100079049 |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 中島 淳 |

【選任した代理人】

| | |
|----------|-------------------------------------|
| 【識別番号】 | 100084995 |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 加藤 和詳 |

【選任した代理人】

| | |
|----------|-------------------------------------|
| 【識別番号】 | 100085279 |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区新宿四丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 西元 勝一 |

【選任した代理人】

| | |
|----------|-------------------------------------|
| 【識別番号】 | 100099025 |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 福田 浩志 |

特願 2 0 0 3 - 3 2 5 9 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社